

Учреждение образования Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический  
Кафедра химии

Согласовано  
Заведующий кафедрой  
химии

\_\_\_\_\_ Н. И. Дроздова

\_\_\_\_\_ 2016

Согласовано  
Декан  
биологического факультета

\_\_\_\_\_ В. С. Аверин

\_\_\_\_\_ 2016

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ  
ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ»  
(РАЗДЕЛЫ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»,  
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»)

специальности I – 31 01 01 02 – «Биология»  
(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

доцент А. В. Хаданович, доцент В. Г. Свириденко, доцент Макаренко Т.В.

Рассмотрено и утверждено  
на заседании научно-методического  
совета университета

\_\_\_\_\_ 2016 г. протокол № \_\_\_\_\_

Гомель 2016

## Содержание

Пояснительная записка	5
<b>Физическая и коллоидная химия</b>	
1 Теоретический раздел	7
1.1 Перечень теоретического материала	7
Лекция 1: Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия.	8
Лекция 2: Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики.	16
Лекция 3: Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций.	24
Лекция 4: Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз.	31
Лекция 5: Общая характеристика и классификация дисперсных систем, поверхностные явления.	40
Лекция 6: Электрические свойства дисперсных систем. Строение мицелл гидрофобных зольей.	51
Лекция 7: Методы получения дисперсных систем и их устойчивость.	59
2 Практический раздел	72
2.1 Перечень лабораторных работ	
Лабораторная работа № 1. Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации.	73
Лабораторная работа № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций.	81
Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.	93
Лабораторная работа № 4. Изучение взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (определение порядка реакции).	100
Лабораторная работа № 5. Исследование электрохимических потенциалов между различными металлами.	105
Лабораторная работа № 6. Проверка уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента.	111
Лабораторная работа № 7. Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей.	114
Лабораторная работа №8. Получение и коагуляция зольей гидроксида железа и берлинской лазури.	123
Лабораторная работа № 9. Получение и коагуляция зольей гидроксида железа и берлинской лазури.	125

2.2 Задания к лабораторным работам	131
2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации» и лабораторной работе № 2 «Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций»	131
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой» и лабораторной работе № 4 «Изучение взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (определение порядка реакции)»	132
2.2.3 Задания к лабораторной работе № 5 «Исследование электрохимических потенциалов между различными металлами» и лабораторной работе № 6 «Проверка уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента»	133
2.2.4 Задания к лабораторной работе № 7 «Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей» и лабораторной работе № 8 «Получение и коагуляция золь гидроксидов железа и берлинской лазури»	134
3 Контроль знаний	135
3.1 Перечень вопросов к зачету	135
4 Вспомогательный раздел	138
4.1 Учебная программа дисциплины	138
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	139
<b>Аналитическая химия</b>	
1 Теоретический раздел	
1.1 Перечень теоретического материала	
Лекция 1: Введение.	142
Лекция 2: Реакции и процессы, используемые в аналитической химии	157
Лекция 3: Методы разделения и концентрирования.	189
Лекция 4: Методы количественного анализа.	200
Лекция 5: Титриметрические методы анализа.	214
Лекция 6: Физико-химические методы анализа. Классификация основных физико-химических методов анализа.	265
Лекция 7: Электрохимические методы анализа.	269
Лекция 8: Теория фотометрического анализа.	280
Лекция 9: Хроматография.	294
2 Практический раздел	
2.1 Перечень лабораторных работ	304

Лабораторная работа № 1. Реакции и процессы, используемые в аналитической химии.	305
Лабораторная работа № 2. Методы количественного анализа.	335
Лабораторная работа № 3. Титриметрические методы анализа.	339
Лабораторная работа № 4. Электрохимические методы.	352
Лабораторная работа № 5. Оптические методы анализа.	355
2.2 Задания к лабораторным работам	357
2.2.1 Задания к лабораторной работе №1 «Реакции и процессы, используемые в аналитической химии»	357
2.2.2 Задания к лабораторной работе № 2 «Методы количественного анализа»	358
2.2.3 Задания к лабораторной работе № 3 «Титриметрические методы анализа»	360
2.2.4 Задания к лабораторной работе № 4 «Электрохимические методы»	361
2.2.5 Задания к лабораторной работе № 5 «Оптические методы анализа»	362
3 Контроль знаний	364
3.1 Перечень вопросов к зачету	364
3.2 Критерии оценок по дисциплине	367
3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине	371
4 Вспомогательный раздел	
4.1 Учебная программа дисциплины	375
4.2 Перечень рекомендуемой литературы	382



## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Химия» разделы «Аналитическая химия» и «Физическая и коллоидная химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно – педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК «Химия» (разделы «Аналитическая химия» и «Физическая и коллоидная химия») – способствовать изучению студентами основных разделов аналитической химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля; раскрыть физический смысл химических процессов, рассмотреть химические явления с точки зрения физических законов, научить студентов видеть области применения физических законов для объяснения протекания химических реакций, четко понимать принципиальные возможности предсказания протекания химических процессов в определенном направлении и выбора оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход процесса.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической, физической и коллоидной химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания и аналитических особенностях химических реакций; в применении законов аналитической физической и коллоидной химии при решении конкретных теоретических и практических задач; ознакомлении с физико-химическими методами анализа, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля, при решении экологических проблем, в расширении и углублении знаний студентов об особенностях строения и реакционной способности важнейших природных и синтетических соединений, условиях их синтеза, поведении их в растворах.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами аналитической, физической и коллоидной химии; знанию современного состояния науки, места аналитической физической и коллоидной химии в системе других наук; методами качественного и количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью аналитической, физической и коллоидной химии в изучении биологических объектов; в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической, физической и коллоидной химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания химических реакций; в применении законов аналитической,

физической и коллоидной химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Химия» разделов «Аналитическая химия» и «Физическая и коллоидная химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении качественного и количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

ЭУМК включает в себя: титульный лист, пояснительную записку, теоретический раздел, который содержит тексты лекций по аналитической химии по разделам «Методологические аспекты» и «Основные методы», тексты лекций по физической и коллоидной химии, включающие материал по разделам «Основные понятия, постулаты и фундаментальные уравнения термодинамики», «Термохимия», «Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций», «Электрохимия», «Основы коллоидной химии»; практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных работ, помогающий студентам приобрести элементарные навыки постановки эксперимента, обращения с измерительными приборами, оценки погрешностей исследования; раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задачи к зачету по дисциплине, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности студентов требованиям образовательных стандартов высшего образования и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы). В ЭУМК представлен материал для самостоятельной учебной работы студентов (УСР). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему образовательного стандарта.

Изучение дисциплины «Химия» раздел «Физическая и коллоидная химия» изучается студентами специальности I 31 01 01 02 – «Биология» дневной формы обучения: 2 курс 3 семестр; заочной формы обучения: 2-3 курсы 3-5 семестры.

## **1 Теоретический раздел**

### **1.1 Перечень теоретического материала**

#### **Раздел 1 Химическая термодинамика**

Тема 1.1 Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия

Тема 1.2 Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики.

#### **Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

Тема 2.1 Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций

#### **Раздел 3 Электрохимия**

Тема 3.1 Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз

#### **Раздел 4 Коллоидная химия**

Тема 4.1 Общая характеристика и классификация дисперсных систем, поверхностные явления

Тема 4.2 Электрические свойства дисперсных систем. Строение мицелл гидрофобных зольей

Тема 4.3 Методы получения дисперсных систем и их устойчивость

## **Лекция 1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия**

1.1 Введение. Предмет физической химии. Основные понятия и определения химической термодинамики

1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики

1.3 Термохимия, закон Гесса и его сущность. Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты

### **1.1 Введение. Предмет физической химии. Основные понятия и определения химической термодинамики**

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь химических и физических явлений, теоретическая основа всех химических и многих естественных наук. Химия изучает химические вещества и их превращения. Физика – в основном энергию и ее превращения. Физическая химия – промежуточная область между химией и физикой.

Современный курс физической химии содержит следующие основные разделы:

- 1) строение вещества,
- 2) химическая термодинамика,
- 3) учение о растворах неэлектролитов и электролитов,
- 4) гетерогенные равновесия,
- 5) электрохимия,
- 6) химическая кинетика и катализ.

Все процессы в живом организме связаны с превращением вещества и энергии – их изучает физическая химия. Отдельные направления физической химии в XVIII – XIX вв. развивались параллельно и самостоятельно. Основой для превращения этих направлений в единую физико-химическую науку стало успешное применение законов и представлений термодинамики к химии. Как самостоятельная наука физическая химия появилась в конце XIX века благодаря работам зарубежных ученых Я.В. Вант-Гоффа, Дж. Гиббса, В. Оствальда, С. Аррениуса, русских ученых Д.И. Менделеева, А.И. Каблукова, Г.И. Гесса, Д.П. Коновалова и др.

Термодинамика исторически возникла при рассмотрении превращений теплоты в механическую работу.

*Термодинамика – это наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии.* Она базируется на четырех постулатах (нулевой, первый, второй и третий законы термодинамики), которые вытекают из более общих законов природы. Применение этих постулатов к химическим и фазовым превращениям составляет содержание химической термодинамики.

*Термодинамика не рассматривает «внутренний мир», т.е. атомную и молекулярную структуру вещества. Ее уравнения справедливы только для описания макроскопических свойств систем.* Сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе процессы. Следует отметить, что механизм и скорость протекания реакций термодинамика не рассматривает.

Остановимся на некоторых основных термодинамических понятиях и определениях.

1. *Термодинамическая система* – это отдельное тело или группа тел, выделяемых (реально или мысленно) для рассмотрения из окружающей среды. Все то, что не входит в термодинамическую систему, называется окружающей средой. Система должна обязательно содержать большое число частиц (атомов, молекул и др.) так как системы с малым числом частиц в термодинамике не рассматриваются.

*Изолированная система* – это система, которая лишена возможности обмена и веществом, и энергией с окружающей средой.

*Закрытая (замкнутая) система* – система, которая в ходе химического процесса обменивается с окружающей средой только энергией (например, закрытый сосуд с химическим веществом, баллон с газом).

*Открытая система* – это система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией (например, живой организм).

#### 2. *Термодинамические свойства системы*

Состояние системы характеризуется совокупностью физических и химических свойств, например объем  $V$ , температура  $T$ , энергия  $Q$ , число молей  $n$ , а также плотность, концентрация, теплоемкость и др.

3. *Параметры состояния* – независимые переменные, выбираемые для однозначной характеристики термодинамической системы. Например, для характеристики газа из трех параметров (давление  $p$ , объем  $V$ , температура  $T$ ) выбирают два.

*Интенсивные параметры состояния* – не зависят от количества вещества (температура, давление, концентрация и др.), при взаимодействии систем они выравниваются.

*Экстенсивные параметры состояния* – пропорциональны количеству вещества системы (объем, масса, количество электричества и др.), при взаимодействии систем они суммируются.

Важнейшие параметры состояния –  $p$  (давление),  $V$  (объем),  $T$  (температура).

4. *Термодинамический процесс* – всякое изменение параметров состояния:

а) изотермический процесс,  $T = \text{const}$ ;

б) изобарный процесс,  $p = \text{const}$ ;

в) изохорный процесс,  $V = \text{const}$ ;

г) адиабатический процесс ( $Q=0$ ), в котором нет обмена теплотой между системой и окружающей средой;

д) изобарно-изотермический процесс,  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ;

е) изохорно-изотермический процесс,  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

*Круговым* называется процесс, в результате которого параметры состояния системы возвращаются к своим первоначальным значениям.

*Равновесным* называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

*Обратимым* называется процесс, при котором имеется возможность возвращения системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений.

Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и не являются равновесными или обратимыми. Почему? При обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе из начального состояния в конечное – максимальна, а работа, затрачиваемая на обратный перевод – минимальна.

В химической термодинамике важное значение имеет внутренняя энергия.

5. *Внутренняя энергия*  $U$  – характеризует общий запас энергии термодинамической системы. Включает все виды кинетической энергии движения всех частиц системы (электронов, колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер, атомов и молекул) и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия атомов, ядер, электронов, молекул.

$$U = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{мол.вз.}} \quad (1.1)$$

*В состав внутренней энергии не входят – кинетическая энергия системы (в целом) и потенциальная энергия в поле внешних сил.*

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, однако для термодинамики это не требуется. Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  равно разности энергий в конечном и начальном состояниях системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.2)$$

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Внутренняя энергия – это функция состояния, т.к. она удовлетворяет двум условиям: 1)  $\Delta U = U_2 - U_1$ , 2) в круговом процессе ее изменение равно нулю  $\oint dU = 0$ .

Работа  $A$  и теплота  $Q$  – это две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой. В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются свойствами системы, т.к. передача теплоты или совершение работы осуществляется лишь при взаимодействии системы с внешней

средой или другой системой. И работа, и теплота зависят от пути проведения процесса. Условимся считать, что теплота  $Q$  имеет знак (+) если она получена системой от окружающей среды, знак (-), если она отдана окружающей среде. Работа ( $A$ ) со знаком (+) – это работа, производимая термодинамической системой и со знаком (-) если она производится над системой.

Работа и теплота измеряются в Дж (кал), причем **1 кал = 4,184 Дж**.

Для расчетов теплоты и работы необходимо знать температуру системы и окружающей среды. Для этого используется *закон транзитивности теплового равновесия или Нулевой закон термодинамики*: Если системы  $A$  и  $B$  находятся в тепловом равновесии с системой  $C$ , то можно утверждать, что они находятся в тепловом равновесии друг с другом (1931г, Р. Фаулер, закон транзитивности теплового равновесия). Это один из основных законов природы.

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C) = F, \quad (1.3)$$

где  $f(p, V)$  – эмпирическая температура.

*Нулевой закон термодинамики* лежит в основе измерения температуры тел с помощью термометра. Из нулевого закона термодинамики следует, что

$$F(p, V, T) = 0. \quad (1.4)$$

Это уравнение состояния для каждой из контактирующих систем.

## 1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики

*Первый закон (начало) термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ) в применении к тепловым процессам, т.е. процессам, связанным с превращением теплоты в работу.* ЗСПЭ, открытый Г. Лейбницем и М.В. Ломоносовым – это универсальный закон природы, применимый к явлениям в макросистемах и системах с малым числом молекул. Первоначально был установлен в механике, затем распространен в теории электричества.

Пусть к закрытой термодинамической системе подведено некоторое количество теплоты  $Q$ , которая идет на увеличение внутренней энергии  $U$  и на совершение системой работы расширения  $A$ . Тогда первый закон может формулироваться так: в любом термодинамическом процессе приращение внутренней энергии системы  $\Delta U = U_2 - U_1$  равно количеству сообщаемой системе теплоты минус количество работы  $A$ , совершаемой системой:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.5)$$

Математическая запись первого закона термодинамики в дифференциальной форме для элементарного процесса имеет вид:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.6)$$

Другие формулировки первого закона термодинамики гласят:

1. В любой изолированной термодинамической системе общее количество энергии постоянно. Для изолированных термодинамических систем  $\delta Q = 0$  и  $\delta A = 0$ , тогда  $dU = 0$  и  $U = \text{const}$ , т.е. внутренняя энергия в изолированной системе величина постоянная.

2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен (нельзя создать машину, которая производила бы механическую работу без затраты энергии).

4. В любом процессе тепло, сообщаемое системе, идет на увеличение внутренней энергии и работу, совершаемую системой.

Первый закон термодинамики был сформулирован в середине XIX в. Р. Майером и независимо от него Д. Джоулем. Позже Г. Гельмгольц включил в уравнение первого закона наряду с механической другие виды работ. Если в термодинамической системе имеет место только работа расширения ( $p\Delta V$ ), тогда

$$\delta A = p \cdot dV \quad \text{и} \quad A = \int_1^2 p \cdot dV, \quad (1.7)$$

$$dU = \delta Q - p \cdot dV, \quad (1.8)$$

$$\Delta U = Q - \int_1^2 p \cdot dV. \quad (1.9)$$

Математическое выражение первого закона термодинамики в дифференциальной форме иногда представляют так:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV - \delta A'. \quad (1.10)$$

Последнее выражение включает  $A'$  – «полезную» работу, т.е. все виды работы, не связанные с изменением объема. Например, «полезная» работа за счет электрических сил, химических превращений и т.д.

Для открытых термодинамических систем математическое выражение первого закона имеет вид

$$\Delta U = Q - A + E_m,$$

$$dU = \delta Q - \delta A + dE_m, \quad (1.11)$$

где  $E_m$  – энергия, связанная с изменением массы термодинамической системы.



### 1.3 Термохимия, закон Гесса и его сущность

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, так как внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических расчетов, и является одним из путей определения отдельных химических связей в молекуле и количественной оценкой прочности связей.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  происходит в химических реакциях путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Работа  $A$  обычно мала, ею можно пренебречь, но иногда производят ее вычисления. Теплота химической реакции имеет значительную величину, она либо измеряется либо вычисляется.

Изучением теплоты химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики.

*Тепловым эффектом химической реакции* называется теплота, выделяемая (поглощаемая) в результате реакции при соблюдении определенных условий:

1. Давление или объем постоянны ( $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ )
2. Не совершается никакой работы, кроме работы расширения (полезная работа  $A' = 0$ )
3. Температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы ( $T_1 = T_2$ ).

Существует два способа записи теплот химических реакций и, соответственно, две системы знаков 1) *термодинамическая*: теплота считается положительной, если она получена системой (экзотермическая реакция  $\Delta H > 0$ ) и отрицательной, если она отдана системой (эндотермическая реакция  $\Delta H < 0$ ); 2) *термохимическая*: теплота положительная, если она выделяется и отрицательная, если она поглощается.

Рассмотрим тепловой эффект для изобарно-изотермического процесса ( $p, T = \text{const}$ )

В этом случае система производит работу расширения:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (1.12)$$

$$U + pV = H. \quad (1.13)$$

Термодинамическая функция  $H$  – энтальпия термодинамической системы.

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) =$$

$$= H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.14)$$

$$Q_P = \Delta H, \\ (\text{для макропроцесса})$$

$$\delta Q_P = dH, \quad (1.15) \\ (\text{для элементарного процесса})$$

Энтальпия – функция состояния 1)  $\Delta H = H_2 - H_1$ , 2)  $\oint dH = 0$ .

Таким образом, тепловой эффект изобарно-изотермического процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы.

В основе термохимии лежит закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций), открытый русским ученым, академиком Г.И. Гессом, на основе анализа экспериментальных данных, в 1836-1840 гг. Закон Гесса гласит: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием исходных веществ и конечных продуктов.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам, связанными с превращениями работы и теплоты.

Закон Гесса удобно иллюстрировать термохимическими схемами с использованием замкнутых циклов (рис 1.1).

Процесс получения  $\text{CO}_2$  (из  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ ) можно изобразить схемой:

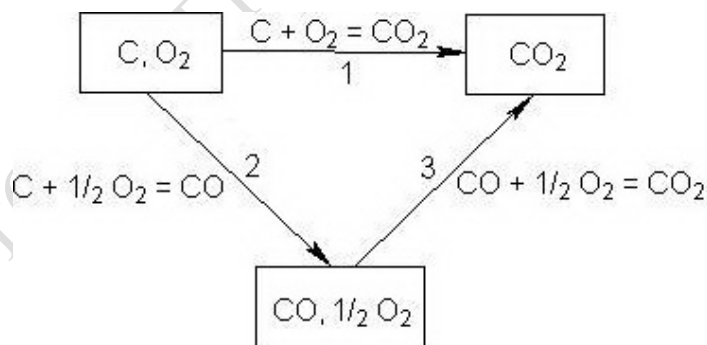
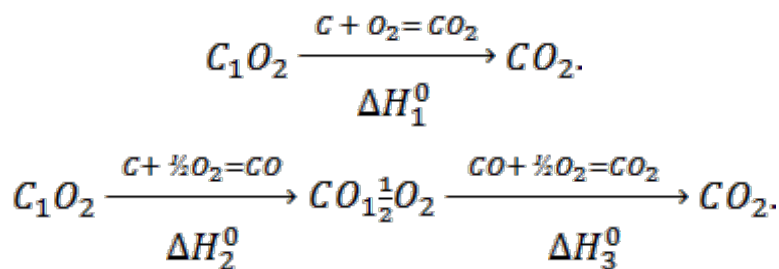


Рис. 1.1 Схема возможных путей образования  $\text{CO}_2$



$$\Delta H_1^0 = -94,05 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^0 &= -67,64 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -94,05 - (-67,64) = \\ &= -26,41 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

### Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты

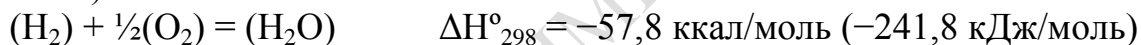
Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также других термодинамических функций, вводится представление о стандартном состоянии вещества.

Для твердых и жидких веществ в качестве стандартных принимаются их устойчивые состояния при внешнем давлении  $p = 1$  атм. (101,3 кПа). Например, S (ромб.), C (гр.), J<sub>2</sub> (тв.), H<sub>2</sub>O (ж.).

Для газов в качестве стандартного принимается состояние идеального газа при давлении  $p = 1$  атм. (хотя часто это состояние далеко от реального).

В справочниках обычно приводят значения термодинамических функций при 25 °С или T=298 °К.

Например, для реакции образования воды:



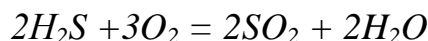
Значок ° указывает на стандартные давление для всех участников реакции, индекс 298 означает, что величины даются для T=298 К.

В термохимических уравнениях указывают агрегатные состояния веществ: (г), {ж}, [т] или (г), (ж), (т), могут указываться также давление, если оно отличается от 1 атм., концентрация и др. условия. Для характеристики тепловых эффектов чаще используют ΔH, реже ΔU.

Из закона Гесса вытекают несколько следствий, важнейшее из которых позволяет определить тепловой эффект реакций через теплоты образования: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, стоящие перед веществами в химической реакции:*

$$\Delta H_{x.p.} = \sum n \Delta H_{f, \text{продуктов}} - \sum n \Delta H_{f, \text{исходных в-в}} \quad (1.16)$$

Например, для реакции горения сероводорода



Расчет ΔH<sub>x.p.</sub> будет проводиться по следующей формуле:

$$\Delta H_{x,p} = (2\Delta H(H_2O) + 2\Delta H(SO_2)) - 2\Delta H(O_2)$$

Теплота образования  $\Delta H_{f,298}^\circ$  – это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых. Теплота образования простых веществ равна нулю.

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот реакций, изученных термодинамически.

## **Лекция 2. Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики**

2.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение

2.2 Понятие об энтропии. Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах

2.3 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

### **2.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение**

Основными положениями первого закона термодинамики являются утверждения о постоянстве количества внутренней энергии, содержащейся в изолированной системе, об эквивалентности различных форм энергии, а также соотношения, связывающие изменения внутренней энергии системы с количеством поступившей теплоты и произведённой работы. При этом первый закон не касается характера, возможности и направления тех процессов, при которых могут или будут происходить те или иные превращения энергии.

Второй закон определяет прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концентрации и прочих параметрах могут протекать *самопроизвольно* (т.е. без затраты работы извне), какое количество работы может быть получено при этом, каков предел возможного самопроизвольного протекания процесса. Второй закон термодинамики даёт возможность определить какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени. Для процессов, требующих затраты энергии извне, с помощью второго закона можно оценить количество работы, необходимое для определенного процесса, и зависимость этого количества от внешних условий. Второй закон термодинамики применим лишь к системам с большим числом частиц, т.е. таким, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Все термодинамические процессы делятся на:

- 1) положительные,
- 2) отрицательные,
- 3) равновесные.

Процессы, протекающие самопроизвольно, называются *положительными*. Например, опускание груза с высокого на более низкий уровень, взаимная нейтрализация сильной кислоты и сильного основания, любая химическая реакция, используемая в работающем элементе, сгорание углеводородов, ржавление железа и др.

Самопроизвольные процессы в природе – это необратимые процессы. Они идут без затраты энергии, наоборот с их помощью можно совершать работу. Положительные процессы приближают систему к состоянию равновесия.

Процессы, обратные положительным, называются *отрицательными*. Они протекают только при затрате энергии извне. В результате отрицательного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Равновесные процессы являются пограничными между положительными и отрицательными, так как они идут через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным. Например, сам переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону, также как и разложение  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре.

На вопросы о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью *второго закона термодинамики*. *Второй закон термодинамики – критерий, определяющий принципиальную возможность и направление протекания процесса.*

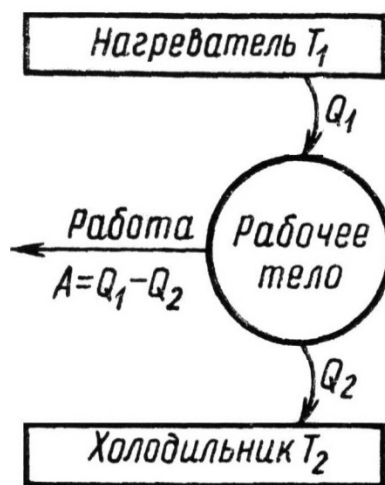


Рис. 2.1 Схема циклического процесса в простейшей тепловой машине

В 1824 г. французский инженер С. Карно установил зависимость между исчезающей теплотой и возникающей работой. Он показал, что получение работы за счет запаса теплоты происходит только благодаря переносу теплоты от более нагретого к менее нагретому телу.

В любой тепловой машине теплота превращается в работу. Схема циклического процесса, который происходит в тепловой машине, показана на рисунке 2.1. Рабочее тело получает от нагревателя (теплоотдатчика) с температурой  $T_1$  теплоту  $Q_1$  и совершает работу  $A$ . При этом только часть теплоты превращается в работу, а остальная часть  $Q_2$  переходит к холодильнику с температурой  $T_2$  и рассеивается в окружающую среду (причем  $T_2 < T_1$ ). Совершаемая работа  $A = Q_1 - Q_2$ .

Экономичность указанного цикла оценивается величиной коэффициента полезного действия (КПД). КПД не зависит от природы рабочего вещества, а зависит от начальной температуры  $T_1$  и конечной температуры  $T_2$ , следовательно КПД является функцией температур:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.1)$$

Для элементарного процесса  $T_1$  и  $T_2$  мало отличаются, поэтому

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T}, \quad (2.2)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (2.3)$$

где  $\frac{Q}{T}$  – приведенная теплота.

Уравнения (2.1) и (2.2) являются математическим выражением второго закона термодинамики. Математическая формулировка второго начала термодинамики может иметь и такой вид:

$$\delta Q_{\text{реал}} - T dS \leq 0. \quad (2.4)$$

Второй закон термодинамики – *постулат*, он был сформулирован значительно раньше первого закона термодинамики и возник на основе анализа действия тепловых машин, получил обоснование в работах Р. Клаузиуса (1850) и В. Томсона (1851).

Согласно анализу уравнений цикла Карно даже в идеальной машине всю теплоту нельзя перевести в работу. Часть теплоты рассеивается, тогда как работа может перейти в теплоту полностью. Следовательно, теплота и работа представляют собой неравноценные формы передачи энергии.

Неравноценность теплоты и работы – закон природы, который лежит в основе второго закона термодинамики.

Формулировки второго закона термодинамики весьма многочисленны.

В качестве исходного постулата можно принять следующее утверждение:

*теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более тёплому,*

В несколько иной формулировке второй закон термодинамики высказал русский ученый М. В. Ломоносовым ещё в 1747 г.: *невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу,*

Можно принять и такие формулировки закона:

*невозможно построить такую машину, все действия которой сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника;*

*теплота не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой (постулат Клаузиуса);*

*теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы (постулат Томсона);*

*вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. нельзя построить такую машину, которая бы работала за счет теплоты окружающей среды без разности температур.*

Приведенные постулаты нельзя доказать. Их справедливость подтверждается опытным путем и неизвестны случаи, которые противоречили бы этим постулатам.

Второй закон термодинамики в отличие от первого не абсолютный закон природы, а статистический.

## 2.2 Понятие об энтропии

В середине XIX века Р. Клаузиус на основе второго закона термодинамики показал, что существует такая величина, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведённой теплоте. Эта величина называется энтропией и обозначается символом  $S$  (изменение энтропии  $\Delta S$ ).

*Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода:*

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (2.5)$$

Наиболее просто  $\Delta S$  определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (2.6)$$

Для элементарного процесса:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.7)$$

Энтропию  $S$  обычно выражается в Дж/моль·К, кал/моль·К; (последнюю размерность сокращённо часто называют энтропийной единицей, э.е.).

Энтропия – это функция состояния, так как ее изменение удовлетворяет двум условиям:

1)  $\Delta S = S_2 - S_1$ ,

2)  $\oint dS = 0$ . В круговом процессе ее значение равно нулю.

Энтропия – экстенсивное термодинамическое свойство, которое суммируется:

$$S_{\text{общ.}} = \sum S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n. \quad (2.8)$$

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Однако физический смысл энтропии и теплоемкости различен:

1) Теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания вещества на один градус.

2) Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к одному градусу.

В общем случае при  $T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \delta Q \leq T \cdot dS. \quad (2.9)$$

где знак «равно» относится к равновесному процессу, знак «больше» (>) – к неравновесному процессу. Данное неравенство Клаузиуса – аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию, отражает невозможность самопроизвольного переноса теплоты от холодного тела к горячему.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики имеет вид:

$$dU + pdV \leq TdS \quad \text{или} \quad dU \leq TdS - pdV. \quad (2.10)$$

**Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах**



Для любой термодинамической системы, при данных условиях её существования, всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов. Для изолированных систем таким критерием служит энтропия  $S$ .

Второй закон термодинамики постулирует, что *в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*

Это не означает, что осуществление процессов в обратном направлении невозможно, но такие (обратные) процессы не могут совершаться самопроизвольно и для их проведения требуется затрата работы извне. Мы можем переводить теплоту от одного тела к другому и в том случае, если эти тела обладают вначале одинаковой температурой. Взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды может в определённых условиях происходить самопроизвольно, и осуществление этой реакции даёт возможность получать соответствующее количество работы. Но, затрачивая работу, можно осуществить и обратную реакцию – разложение воды  $H_2O$  на водород  $H_2$  и кислород  $O_2$  – например, путём электролиза.

Второй закон термодинамики постулирует, что при самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе её энтропия возрастает. В этом случае внутренняя энергия и объём сохраняются постоянными, нет теплообмена с окружающей средой ( $\delta Q=0$ ). Тогда соотношение

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ примет вид: } dS \geq 0; \Delta S \geq 0. \quad (2.11)$$

Самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока энтропия не достигнет максимально возможного значения при данных условиях, а система придет в равновесное состояние. При протекании равновесного процесса  $S$  изолированной системы – величина постоянная.

Необратимыми в термодинамическом смысле называются такие процессы, после протекания которых систему уже нельзя вернуть в начальное состояние без того, чтобы не осталось каких-нибудь изменений в ней самой или в окружающей среде.

*В любых изолированных системах (в них могут совершаться только адиабатные процессы) энтропия  $S$  системы сохраняет постоянное значение ( $\Delta S=0$ ) если в системе совершаются только обратимые процессы, и возрастает ( $\Delta S>0$ ) при всяком необратимом процессе. Следовательно, в изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии.*

### 2.3 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

Из цикла Карно известно, что  $\eta < 1$  (т.е. в работу превращается не вся теплота). Поэтому даже в равновесном термодинамическом процессе всё изменение внутренней энергии нельзя превратить в работу.

Изучая природу внутренней энергии Г. Гельмгольц пришел к выводу, что она неоднородна и состоит из двух частей:

$$U = F + T \cdot S, \quad (2.12)$$

где  $F$  – «свободная» энергия, способная к превращениям и производству полезной работы, функция (энергия) Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал ( $V$  и  $T = \text{const}$ ), изохорный потенциал,

$T \cdot S$  – это «связанная» энергия, которая в работу не превращается и теряется в виде теплоты в окружающую среду.

Функцию  $F$  Гельмгольц ввел в практику в 1882 году.

$$F = U - T \cdot S. \quad (2.13)$$

Так как

$$H = U + p \cdot V, U = H - p \cdot V,$$

то

$$F = U - T \cdot S \text{ и } \Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad (2.14)$$

где  $\Delta F$  – изменение энергии Гельмгольца.

При  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  в стандартных условиях последняя формула может быть представлена в виде:

$$\Delta F_{298, V, T}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (2.15)$$

Энергия Гельмгольца, также как внутренняя энергия и энтропия – функция состояния системы.

Для равновесной реакции ( $V, T = \text{const}$ ) работа расширения равна нулю  $A_{расш} = 0$ , следовательно максимальная работа равна полезной  $A_{\text{макс}} = A'$ , тогда

$$A_{\text{макс}} = -\Delta U + Q = -\Delta U + T \Delta S = F_2 - F_1 = -\Delta F. \quad (2.16)$$

Критерием самопроизвольности изохорно-изотермического процесса являются неравенства  $\Delta F_{V, T} < 0$ ,  $A' > 0$ . При  $\Delta F_{V, T} > 0$  и  $A' < 0$  имеет место обратный процесс, в состоянии химического равновесия  $\Delta F_{V, T} = 0$ ,  $A' = 0$  ( $A'$  – максимальная полезная работа).

Однако чаще в термодинамике приходится иметь дело с изобарно-изотермическими процессами ( $p$  и  $T = \text{const}$ ), поэтому удобнее пользоваться функцией (энергией) Гиббса.

$$H = G + T \cdot S, \quad (2.17)$$

$$G = H - T \cdot S, \quad (2.18)$$

где  $G_{P,T}$  – функция Гиббса, свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал.

Энергия Гиббса – наиболее важная и часто употребляемая на практике термодинамическая функция. Введена в термодинамику Дж. Гиббсом в 1875 году.

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S = F + p \cdot V. \quad (2.19)$$

По физическому смыслу  $\Delta G$  отвечает той доле энергии системы, которая может переходить в полезную работу, а работа расширения  $A = p \cdot \Delta V$  не учитывается

$$-\Delta G = A_{\text{макс}} - p \cdot \Delta V = A'_{\text{макс}}. \quad (2.20)$$

Энергия Гиббса определяется через известные термодинамические функции. При  $p, T = \text{const}$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S. \quad (2.21)$$

$$\Delta G = \Delta F + p \cdot \Delta V. \quad (2.22)$$

В стандартных условиях изменение энергии Гиббса может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ}. \quad (2.23)$$

Критерием самопроизвольности прямого изобарно-изотермического процесса являются неравенства  $\Delta G_{P,T} < 0$  и  $A' > 0$ ; при  $\Delta G_{P,T} > 0$  и  $A' < 0$  протекает обратный процесс, в состоянии химического равновесия  $\Delta G_{P,T} = 0$  и  $A' = 0$ .

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса – функции состояния, поэтому  $\Delta F$  и  $\Delta G$  не зависят от пути и от характера протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы:

$$\Delta F = F_2 - F_1, \quad (2.24)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1. \quad (2.25)$$

Для кругового процесса изменение энергии Гиббса и Гельмгольца равно нулю  $\oint dF = 0, \oint dG = 0$ .

Абсолютные значения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса определить невозможно (т.к. они зависят от внутренней энергии и энтальпии), обычно определяют величины их изменения  $\Delta F$  и  $\Delta G$  (кДж/моль или ккал/моль) путем измерения работы равновесного процесса. Протеканию прямого процесса в термодинамической системе способствуют следующие условия:  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ .

Таким образом, по итогам рассмотрения первого и второго законов термодинамики мы имеем четыре функции состояния, которые носят общее название – термодинамические потенциалы ( $U, H, G, F$ ). Значения этих функций для элементарного процесса могут быть оценены следующим образом:

$$\begin{aligned}dU &= T \cdot dS - p \cdot dV, \text{ если } U = f(S, V), \\dH &= T \cdot dS + V \cdot dp, \text{ если } H = f(S, P), \\dG &= -S \cdot dT + V \cdot dp, \text{ если } G = f(T, p), \\dF &= -S \cdot dT - p \cdot dV, \text{ если } F = f(T, V).\end{aligned}$$

### Лекция 3. Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций

- 3.1 Молекулярность и порядок химических реакций
- 3.2 Математическое описание реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков
- 3.3 Константа скорости и период полураспада химических реакций
- 3.4 Способы определения порядка реакций

#### 3.1 Молекулярность и порядок химических реакций

Для характеристики элементарных химических реакций используют понятие о молекулярности. Она может характеризоваться только целыми числами.

*Молекулярность* реакции определяется числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Если в элементарном акте взаимодействия участвует одна частица (молекула), превращающаяся в одну или несколько частиц (молекул) других веществ (реакции изомеризации, термического разложения, дегидратации в органической химии и т.д.), то такая реакция называется *мономолекулярной*.

Например:

$A \rightarrow \text{продукты реакции}$

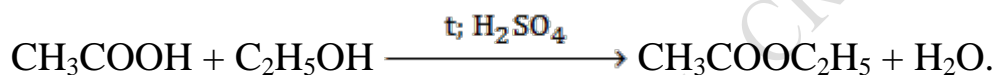
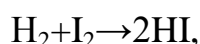


*Бимолекулярными* называются такие реакции, в которых в одновременном элементарном акте химического взаимодействия участвуют две частицы. Например:

$A + B \rightarrow \text{продукты реакции}$

или

$2A \rightarrow \text{продукты реакции}.$



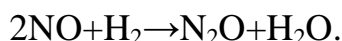
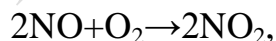
*Тримолекулярными* называются такие реакции, элементарный акт которых сводится к одновременному столкновению и химическому взаимодействию трех частиц. Их немного. Например:

$A + B + C \rightarrow \text{продукты реакции},$

$2A + B \rightarrow \text{продукты реакции},$

или

$3A \rightarrow \text{продукты реакции}.$



Реакции с молекулярностью выше трех неизвестны, так как крайне мала вероятность столкновения и химического взаимодействия четырех частиц.

Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность смотрят для каждой из них, следовательно, для определения молекулярности необходимо знать механизм химической реакции. Окислительно-восстановительные химические реакции с большими стехиометрическими коэффициентами, протекают по отдельным стадиям по типу моно-, би-, и тримолекулярных реакций.

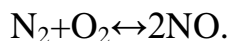
*Порядок реакции* – это число, равное сумме показателей степеней, в которые возводятся концентрации реагирующих веществ в уравнении закона действующих масс ЗДМ для скорости реакции:

$aA + bB \rightarrow \text{продукты реакции}.$

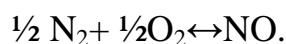
$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (3.1)$$

Общий порядок химической реакции **a+b**.

Порядок и молекулярность могут совпадать и различаться. В отличие от молекулярности порядок бывает дробным и даже отрицательным и нулевым. Иногда порядок меняется в ходе химического процесса.



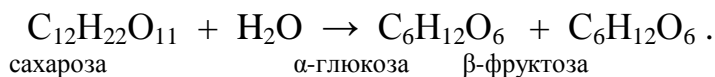
$$v = k \cdot C_{N_2} \cdot C_{O_2} \text{ (порядок два).}$$



$$v = k \cdot C(N_2)^{1/2} \cdot C(O_2)^{1/2} \text{ (порядок реакции один).}$$

Возможен и нулевой порядок. Он означает, что скорость химической реакции при  $T = \text{const}$  постоянна и не зависит от концентрации реагента.

Иногда порядок реакции ниже кажущейся молекулярности потому, что количество одного из реагентов, являющегося средой, в ходе химического превращения остается постоянным:



$$v = k \cdot C_{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

Эта бимолекулярная реакция является *псевдомономолекулярной*, т. к. концентрация воды в ходе реакции практически не меняется, и константа скорости инверсии может быть рассчитана по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Гидролиз тростникового сахара в нейтральном водном растворе практически не идет, он катализируется ионами водорода. Скорость гомогенного каталитического процесса пропорциональна концентрации катализатора (ионов водорода) в растворе.

### 3.2 Математическое описание реакции первого, второго, третьего и нулевого порядков

*Мономолекулярная реакция*

Согласно закону действующих масс, скорость мономолекулярной химической реакции равна

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot C_A. \quad (3.2)$$

Это кинетическое уравнение реакции первого порядка.

Выражение для расчета константы скорости реакции первого порядка получают интегрируя последнее уравнение в пределах от  $C_0$  до  $C$  и от  $t_0=0$  до  $t$ .

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ или } k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (3.3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация моль/л;

$C$  – концентрация к моменту времени  $t$ .

Константа  $k$  реакции первого порядка имеет размерность обратного времени –  $t^{-1}$ , ( $c^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$  и т.д.).

*Бимолекулярная реакция*

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B. \quad (3.4)$$

Это кинетическое уравнение реакции второго порядка.

Если

$$C_A = C_B = C,$$

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot C^2, \quad (3.5)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \quad (3.6)$$

Размерность константы  $k$  реакции второго порядка зависит от способа выражения концентрации растворов  $\left( \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right)$ .

*Тримолекулярная реакция*

Если  $C_A = C_B = C_C = C$ , то скорость реакции:

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C = kC^3. \quad (3.7)$$

Это кинетическое уравнение реакции третьего порядка, для которого константа скорости рассчитывается по формуле:



$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2 \cdot c_0 \cdot c^2} \quad (3.8)$$

Размерность константы  $k$  реакции третьего порядка –  $\left(\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}\right)^2$ .

В реакциях нулевого порядка скорость реакции от концентрации не зависит

$$v = k \text{ или } v = -\frac{dc}{dt} = k. \quad (3.9)$$

Это имеет место в тех случаях, когда снижение концентрации вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его по другой фазе. Нулевой порядок наблюдается также, если скорость реакции лимитируется подачей энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Часто в каталитических реакциях скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Интегрирование уравнения (3.9) дает следующее уравнение:

$$C_0 - C = k \cdot t. \quad (3.10)$$

Из уравнения (3.10) видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы  $k$  реакции нулевого порядка совпадает с размерностью скорости реакции.

### 3.3 Константа скорости и период полураспада химических реакций

Весьма важная характеристика скорости реакции – *период полураспада*  $\tau_{1/2}$  – время, в течение которого концентрация исходных веществ уменьшается вдвое.

Для реакции первого порядка  $\tau_{1/2}$  не зависит от начальной концентрации  $C_0$ . Если в уравнении

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C},$$

подставить  $C = \frac{C_0}{2}$ , получим:

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \cdot \lg 2,$$

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \cdot 0,3 = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}. \quad (3.11)$$



Таким образом, период полураспада реакции первого порядка также не зависит от начальной концентрации раствора  $C_0$ .

$$\tau_{1/2} = \frac{0,69}{k}. \quad (3.12)$$

Для реакции второго порядка  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционален  $C_0$ :

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{C_0 - \frac{C_0}{2}}{C_0 \cdot \frac{C_0}{2}} = \frac{1}{C_0 \cdot \tau_{1/2}}, \quad (3.13)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (3.14)$$

Для реакции третьего порядка:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 \cdot C^2} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{C_0^2 - \left(\frac{C_0}{2}\right)^2}{2C_0^2 \cdot \left(\frac{C_0}{2}\right)^2} \quad (3.15)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2}. \quad (3.16)$$

Подставляя в уравнение нулевого порядка  $C_0 - C = K \cdot t$  значение  $C = \frac{C_0}{2}$ , найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества,  $\tau_{1/2}$  (период полураспада реакции нулевого порядка):

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}. \quad (3.17)$$

В общем случае для реакций  $n$ -го порядка (при одинаковых концентрациях исходных реагирующих веществ)  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционален  $(n-1)$  степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c^{n-1}}. \quad (3.18)$$

Метод определения периода полураспада  $\tau_{1/2}$  позволяет находить порядок химической реакции.

### 3.3 Способы определения порядка реакций

При определении порядка реакции для того, чтобы можно было использовать более простые решения кинетических уравнений,

эксперимент удобно проводить при равных исходных концентрациях реагирующих веществ или при большом избытке всех реагентов, кроме одного. В этом случае по мере протекания реакции заметно изменяется концентрация только реагента, взятого в малом количестве. Концентрации остальных веществ практически остаются постоянными. Изучая изменение концентрации взятого в малом количестве вещества, можно определить порядок реакции по этому веществу. Затем такую же операцию проводят с каждым из остальных участников реакции. Общий порядок реакции равен сумме порядков по отдельным реагирующим веществам.

Рассмотрим наиболее частые способы определения порядка реакции.

1 *Способ подстановки*. Когда подстановка экспериментальных данных в приведенные выше уравнения дает постоянную величину константы скорости, реакция имеет соответствующий порядок.

2 *Способ Оствальда – Нойеса*. Способ основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз  $v$ . Из решения кинетического уравнения для скорости реакции  $n$ -го порядка для времени уменьшения концентрации в  $v$  раз получается уравнение:

$$\lg \tau_{1/v} = \lg \frac{v^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1)} - (n-1) \cdot \lg C_0. \quad (3.19)$$

В координатах « $\lg \tau_{1/v} = f(\lg C_0)$ » этому уравнению соответствует прямая, тангенс угла наклона которой равен  $1-n$ . Время, за которое концентрация вещества уменьшается в  $v$  раз, определяется экспериментально.

3 *Графический метод*: для реакции первого порядка характерна линейная зависимость « $\lg C - t$ », второго порядка – линейная зависимость « $\frac{1}{C} - t$ », третьего порядка – линейная зависимость « $\frac{1}{C^2} - t$ ». В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени (гетерогенные процессы) (рисунок 3.1 и 3.2).

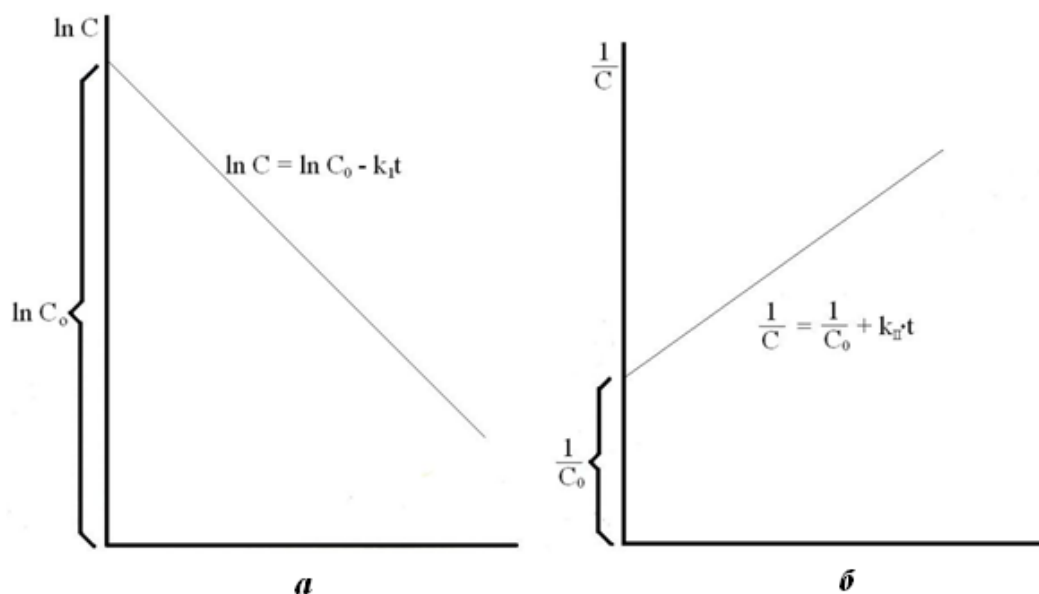


Рисунок 3.1 – Графический метод определения порядка реакции:  
 а) Зависимость « $\ln c = f(t)$ » для реакций первого порядка;  
 б) Зависимость « $1/C = f(t)$ » для реакций второго порядка.

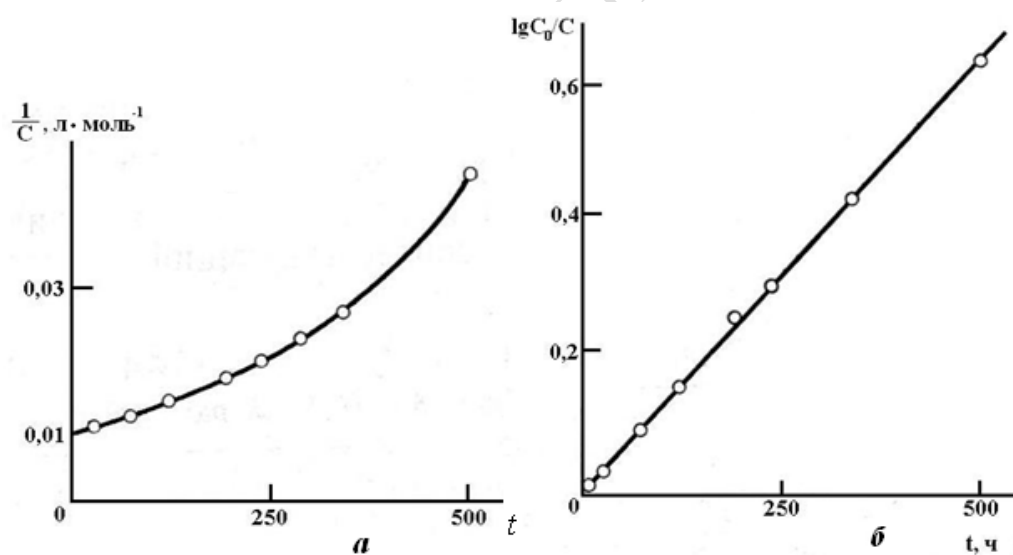


Рисунок 3.2 – Обработка экспериментальных результатов по инверсии сахарозы в координатах: а) « $\frac{1}{C} = f(t)$ »; б) « $\lg \frac{C_0}{C} = f(t)$ ».

#### Лекция 4. Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз

1. Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Понятие электродного потенциала

2. Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы

3. Уравнение Нернста. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции

### 1 Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Понятие электродного потенциала

Причина возникновения скачков потенциалов – переход заряженных частиц (электронов, ионов) из одной фазы в другую.

*Диффузионный потенциал*  $\psi_{\text{диф}}$  – возникает на границе раздела растворов электролитов, различающихся природой или концентрацией.

В элементе Якоби-Даниэля происходит перенос ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  во внутренней цепи из правого полуэлемента в левый (это цепь с переносом). Контакт растворов осуществляется через пористую диафрагму или соляной мостик с использованием растворов электролитов  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ионы которых имеют примерно одинаковую подвижность ( $\text{KCl}$   $\lambda_{\infty} \text{K}^+ = 73,5$ ;  $\lambda_{\infty} \text{Cl}^- = 76,35 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$ ) для снижения  $\psi_{\text{диф}}$ .

$\psi_{\text{диф}}$  можно вычислить не всегда, поэтому часто стремятся его уменьшить. Для цепи



$\psi_{\text{диф}}$  отсутствует (цепь без переноса), так как оба электрода помещают в один и тот же раствор соляной кислоты.

*Контактный потенциал* возникает при контакте между двумя металлическими электродами или если два металла соединены друг с другом через другие металлы. Контактная разность потенциалов определяется только природой крайних металлов. Если гальванический элемент имеет два одинаковых электрода в начале и в конце цепи  $\psi_{\text{конт}} = 0$  (т.к. цепь правильно разомкнута).

При переходе заряженных частиц из одной фазы в другую кроме химической работы совершается также электрическая работа, а электрохимическое состояние заряженной частицы внутри фазы называется *электрохимическим потенциалом* (химический потенциал + электрическая энергия частицы):

$$\mu_{\text{эл}} = \mu_i + z \cdot F \cdot g, \quad (4.1)$$

где  $zFg$  – электрическая энергия частицы,

$z$  – число электронов, участвующих в процессе,

$F$  – постоянная Фарадея,

$g$  – ускорению свободного падения,

$\mu_i$  – химический потенциал.

В окислительно-восстановительной среде значение стандартного электродного потенциала через значения его химических потенциалов окисления-восстановления при стандартных условиях будет иметь вид:

$$\varphi^0 = \frac{\mu(\text{окис}) - \mu(\text{восст})}{z \cdot F}, \quad (4.2)$$

где  $\mu$  – химический потенциал окислителя или восстановителя,  
 $z$  – число электронов, участвующих в процессе,  
 $F$  – постоянная Фарадея.

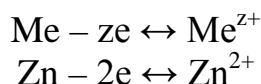
*Абсолютный электродный потенциал* – скачок потенциала между металлом и раствором.

*Скачок потенциала на границе электрод – раствор*

При соприкосновении проводника I рода (металл) с раствором электролита (проводник II рода) на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Вначале представим, что цинковый электрод помещён в воду. Известно, что в кристаллической решетке металлов находятся катионы и атомы, занимающие определенные места в узлах решетки и относительно свободные электроны, движущиеся между *катионами*. Катионы цинка под влиянием полярных молекул воды отрываются от цинковой пластинки и переходят в слой воды, прилегающий к поверхности металла. При этом электрод заряжается отрицательно, а раствор – положительно за счёт перешедших в него катионов. Между металлом и раствором образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала.

Возникновение электрического заряда на электроде препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор. При достижении определённой концентрации ионов в растворе устанавливается динамическое равновесие, которое сопровождается непрерывным обменом катионов между металлом и раствором.



Устанавливается равновесный скачок потенциалов между металлом и раствором  $\psi_{\text{равн}}$ .

Аналогичные взаимодействия происходят при погружении металла в раствор соли этого металла. Равновесие наступает, однако, при ином значении скачка потенциалов, определяемом концентрацией ионов металла в растворе.

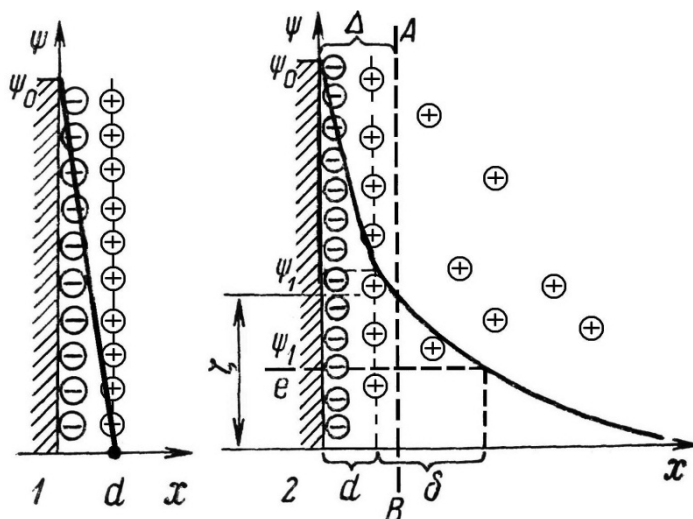


Рис. 4.1 Схемы распределения ионов и падение потенциалов ДЭС 1– по Гельмгольцу; 2– по Штерну

В результате указанных процессов раствор вблизи металла приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла, так как большая часть катионов находится у отрицательно заряженной поверхности металла, образуя плотный слой толщиной  $d$  (рис.4.1). Образуется двойной электрический слой ДЭС. Этот слой характеризуется различным распределением ионов разного знака в поверхностном слое раствора и неодинаковым распределением зарядов в поверхностном слое металла. Он связан с определенной разностью потенциалов (скачком потенциала) на поверхности раздела металл/раствор. Часть катионов металла продвигаются от металла вглубь раствора и образуют диффузную часть ДЭС с толщиной  $\delta$ . Толщина данного слоя в растворе зависит от концентрации раствора, от заряда металла и температуры.

Для малоактивных металлов, например, медь, серебро и др., металл заряжается положительно, а прилегающий к нему раствор – отрицательно.

Очевидно, что если металл при погружении в раствор заряжается положительно, то в диффузном слое концентрация катионов будет понижена, а анионов – повышена по сравнению с концентрацией их в растворе.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл/раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов (скачок потенциала) между металлом и раствором. Величина этой разности потенциалов зависит от свойств металла и раствора, в особенности от концентрации ионов данного металла в растворе и от характера взаимодействия между частицами в двойном электрическом слое.

*ДЭС по мнению русского ученого Р.А. Колли подобен плоскому конденсатору, одна обкладка которого находится на поверхности*

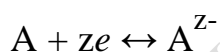
металла, другая находится в растворе на расстоянии диаметра молекулы воды.

Первые представления о строении двойного электрического слоя были введены русским ученым Р.А. Колли (1878), затем Л. Гельмгольцем (1879), Т. Гуи (1910) и Д. Чепменом (1913). Основы современные теории двойного электрического слоя разработаны О. Штерном (1924), развиты академиком А.Н. Фрумкиным с сотрудниками.

Установившийся равновесный потенциал  $\Psi_{\text{равн}}$  характеризуется непрерывным обменом заряженных частиц между электродом и раствором (это ток обмена, обнаружен В. Батлером (1936), его наличие подтверждено методом меченых частиц).

Рассмотренные металлические элементы обратимы относительно катионов, т.е. обмениваются с раствором катионами – это потенциалопределяющие ионы (ПОИ), так как скачок потенциала зависит от их концентрации

Существуют также электроды, обратимые относительно анионов:



Для селенового электрода характерна электрохимическая реакция:



В этом случае двойной электрический слой образуется в результате обмена анионами, которые являются потенциалопределяющими.

## 4.2 Стандартный водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы

Как было сказано выше абсолютное значение скачка потенциалов на границе электрод–раствор экспериментально измерить нельзя. Для практического определения электродного потенциала поступают следующим образом: опытным путём измеряют ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов, причем потенциал одного из них условно принимают за нуль.

Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является стандартный водородный электрод (рис.4.2). Это платиновая пластина, покрытая платиновой чернью и насыщенная водородом  $\text{H}_2$  при  $p=1$  атм. Пластина опущена в раствор, где активность ионов водорода  $a_{\text{H}^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Платина катализирует электродный процесс  $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$ . Электрохимическая схема стандартного водородного электрода:





При этих условиях электродный потенциал водородного электрода принят за нуль  $\varphi_{\text{свэ}}^0 = 0$  и не зависит от температуры.

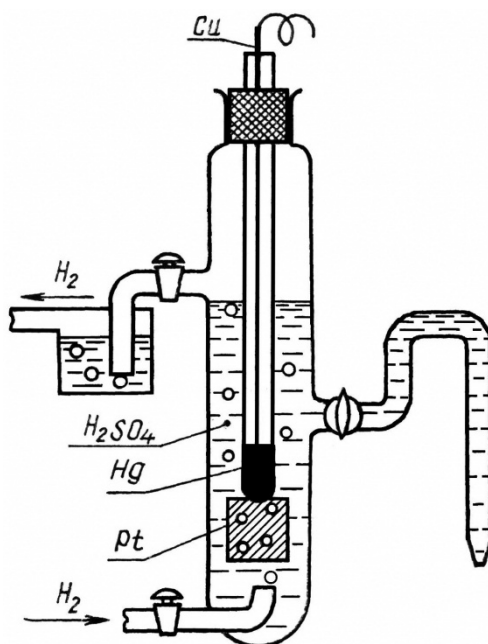


Рис. 4.2 Схема водородного электрода

На основе решений Международной конвенции (Стокгольм, 1953) для определения электродного потенциала составляют гальваническую цепь, состоящую из измеряемого электрода и стандартного водородного электрода. При записи электрохимических цепей слева записывается электрод с меньшим значением электродного потенциала (анод), справа – с большим значением (катод). Например:

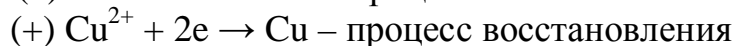
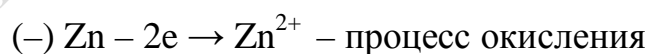
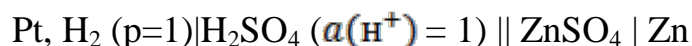
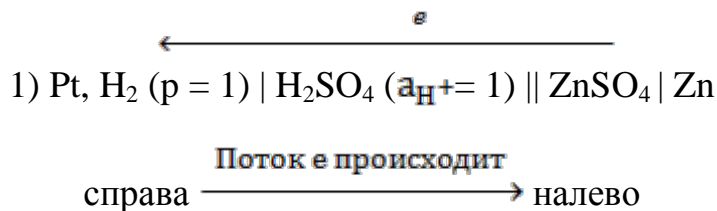


Схема электрохимической цепи с водородным электродом правильно записывается в следующей последовательности: слева стандартный водородный электрод, далее ПОИ или весь электролит и потом электрод:

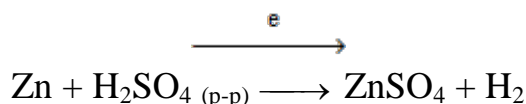


В гальваническом элементе электроны пойдут от цинка к водородному электроду.

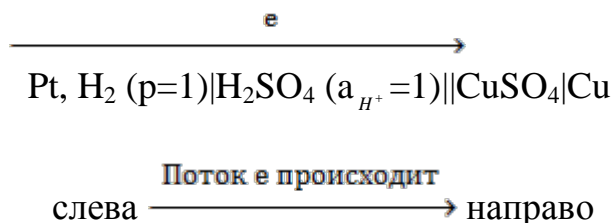




Здесь пойдет такая же реакция, как если бы цинк опустили в раствор серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Электроны стали бы перемещаться от цинка к кислоте.



Для неактивных металлов, например меди, поток электронов идет от водородного электрода к медному электроду.



Измеряют ЭДС гальванического элемента *в равновесных условиях*.

Считают, что если поток электронов идет справа  $\rightarrow$  налево, то ЭДС отрицательная; если поток электронов идет слева  $\rightarrow$  направо, то ЭДС положительная.

В первом случае с цинком значение ЭДС отрицательное, во втором случае с медью значение ЭДС положительное, когда поток электронов идет слева  $\rightarrow$  направо.

Так как значение потенциала стандартного водородного электрода принято за нуль ( $\varphi_{\text{СВЭ}}^0 = 0$ ), то ЭДС цепи равна электродному потенциалу измеряемого электрода.

При условии, что активность потенциалопределяющих ионов  $a_{\text{ПОИ}} = 1 \text{ моль/дм}^3$ , электродные потенциалы называют стандартными  $\varphi^0$ , значения табулированы при  $25^\circ\text{C}$ , они зависят от химической природы электрода, от заряда его ионов в растворе и выражаются в вольтах (В).

Расположенные в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов металлы представляют собой известный *ряд напряжения металлов*.

Если  $a_{\text{ПОИ}} \neq 1$ , то электродный потенциал  $\varphi$  не является стандартным и его зависимость от концентрации ионов определяется *уравнением Нернста*.

### 4.3 Уравнение Нернста. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции

Химическая энергия реакции, протекающей в гальваническом элементе, является источником электрической энергии. Важнейшей количественной характеристикой гальванического элемента является ЭДС, равная разности электродных потенциалов: из потенциала правого электрода, большего по значению (катода), вычитают потенциал левого электрода (анода):

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} \quad (4.3)$$

Например, если в элементе Якоби-Даниэля электрохимическую реакцию  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  провести в обратимых (*равновесных*) условиях, то работа, совершаемая ею, максимально равна работе электрических сил

$$A_{\text{max хим. сил}} = A_{\text{эл. сил}} \quad (4.4)$$

Если все процессы протекают *обратимо*, при постоянстве температуры и давления, то электрическая работа, совершаемая гальваническим элементом, равна произведению ЭДС на количество переносимого электричества

$$A_{\text{эл. сил}} = E \cdot Z \cdot F \quad (4.5)$$

где  $z$  – число электронов, переносимых во время протекания окислительно-восстановительной реакции,

$F$  – число Фарадея,

$E$  – ЭДС элемента, В.

Максимальная работа реакции определяется уменьшением изобарно-изотермического потенциала по уравнению изотермы для элемента Якоби-Даниэля:

$$-\Delta G = A_{\text{max хим сил}} = RT \cdot \left( \ln K_a - \ln \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \right) \quad (4.6)$$

где  $K_a$  – константа равновесия реакции, выраженная через активность,

$a_{\text{Cu}}$  и  $a_{\text{Zn}}$  – активности кристаллических меди и цинка, равные единице,

$a_{Cu^{2+}}$  и  $a_{Zn^{2+}}$  – активности потенциалопределяющих ионов в растворе,

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К,

$T$  – абсолютная температура, К.

При самопроизвольном протекании процесса  $A_{\max \text{ хим. сил}} > 0$ , подставляя значение максимальной работы электрических и химических сил в уравнение (4.4), получим

$$E \cdot z \cdot F = RT \cdot \left( \ln Ka - \ln \left( \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right) \right) \quad (4.7)$$

откуда ЭДС элемента равна

$$E = \left( \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \right) \cdot \ln Ka - \left( \frac{RT}{zF} \right) \cdot \ln \left( \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right) \quad (4.8)$$

Переходя от натуральных к десятичным логарифмам и обозначая множитель 2,303 (RT/F) через  $b$ , получим следующее выражение:

$$E = \frac{b}{z} \cdot \left( \lg Ka - \lg \left( \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right) \right) = \frac{b}{z} \cdot \left( \lg Ka + \lg \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) \right) \quad (4.9)$$

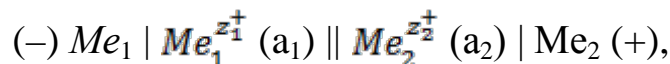
При 25°C  $b = 0,0592$ . Если активности ионов, определяющих электродные потенциалы (ПОИ), равны единице  $a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1$ , то ЭДС называется стандартной ЭДС и обозначается  $E^\circ$ .

$$E^\circ = 2,303 \cdot \left( \frac{RT}{zF} \right) \cdot \lg Ka = \left( \frac{b}{z} \right) \cdot \lg Ka \quad (4.10)$$

Подставляя формулу для расчета  $E^\circ$  в уравнение (4.8) получаем формулу для расчета ЭДС элемента Якоби-Даниэля ( $z=2$ ):

$$E = E^\circ - \left( \frac{b}{2} \right) \cdot \lg \left( \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right) = E^\circ + \left( \frac{b}{2} \right) \cdot \lg \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right) \quad (4.11)$$

В общем случае для цепи, где число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на электродах, различно ( $z_1 \neq z_2$ )



уравнение ЭДС будет иметь вид:

$$E = E^{\circ} + b \cdot \lg \left( \frac{a_2^{\frac{1}{z_2}}}{a_1^{\frac{1}{z_1}}} \right) \quad (4.12)$$

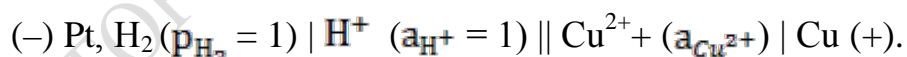
где  $a_1$  и  $a_2$  — активности потенциалопределяющих ионов в растворе левого и правого электродов.

*Это и есть основное уравнение ЭДС гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов, его часто называют уравнением Нернста для определения ЭДС гальванического элемента.*

Если активность ионов металла в растворе не равна единице, то электродный потенциал металла не является стандартным. Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе определяется уравнением электродного потенциала Нернста:

$$\varphi_{Me^{z^+} | Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{z^+} | Me} + \frac{b}{z} \cdot \lg a_{Me^{z^+}} \quad (4.13)$$

Вывод этой формулы может быть дан исходя из основного уравнения ЭДС гальванического элемента. Для определения электродного потенциала, как было указано выше, составляют гальванический элемент, один из полуэлементов которого – стандартный водородный электрод, другой – исследуемый, например, медный.



ЭДС этого элемента, согласно уравнению Нернста, равна:

$$E = E^{\circ} + b \cdot \lg \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right) \quad (4.14)$$

так как  $Z_1 = 1$ ,  $Z_2 = 2$ .

Общий случай уравнения Нернста для расчёта электродных потенциалов:

$$\varphi_{ox, Red} = \varphi^{\circ}_{ox, Red} + \frac{b}{z} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (4.15)$$

Для электродного процесса  $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$  уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}} + b \cdot \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

## Лекция 5. Общая характеристика и классификация дисперсных систем, поверхностные явления (СУРС)

### 5.1 Классификация дисперсных систем

### 5.2 Поверхностные явления. Поверхностное натяжение и методы его определения

### 5.3 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах. Она может быть охарактеризована также как наука, изучающая процессы образования, разрушения дисперсных систем и их характерные свойства (молекулярно-кинетические, оптические, электрические), связанные, в основном, с поверхностными явлениями на границах раздела фаз в указанных системах. Объектами исследований коллоидной химии являются дисперсные системы – микрогетерогенные системы с сильно развитой внутренней поверхностью раздела между фазами – состоят из вещества дисперсной фазы, обладающей высокой степенью дисперсности и дисперсионной среды (газ, жидкость, твердое тело).

Будучи наукой о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем, она является химией реальных тел, поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, т.е. содержат в своем составе малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела. При этом поверхностные явления и дисперсные системы встречаются не только на Земле, но и далеко за ее пределами. Например, межзвездная материя – это газопылевые облака, из которых, согласно теории образования планет О.Ю. Шмидта, произошло самообразование планет вокруг Солнца.

Метеорологические явления – грозовые разряды, дождь, снег, град, туман и др. – являются коллоидными процессами.

Коллоидная химия составляет научную основу производства пластических масс, резины, синтетических волокон, клеев, лакокрасочных и строительных материалов, продуктов питания, лекарств и т.п. Практически

нет ни одной области промышленности, которая в той или иной степени не имела бы дела с дисперсными системами.

*Велика роль коллоидной химии и в решении комплекса задач охраны окружающей среды, включая очистку сточных вод, водоподготовку, улавливание аэрозолей, борьбу с эрозией почв и др.*

Коллоидная химия *открывает новые подходы* к изучению истории земной коры, установлению связей между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием, выяснению условий возникновения жизни, механизмов жизнедеятельности; она *является одной из ведущих основ* таких смежных наук, как современная биология, почвоведение, геология, метеорология. Вместе с биохимией и физикохимией полимеров она составляет *основу учения о возникновении и развитии жизни на Земле*. Конечно, жизненные процессы весьма сложны, и невозможно свести их к закономерностям коллоидной химии, но тот факт, что все живые системы являются высокодисперсными, подчеркивает значение коллоидной химии для развития современной науки в целом.

### 5.1 Классификация дисперсных систем

*Дисперсные системы* – это многофазные системы (напр. двухфазные), где одна из фаз является раздробленной (т. е. представлена более или менее крупными частицами)

(непрерывной) фазе

– дисперсионная среда.

Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и реальными объектами.

*Термин "коллоид" относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, если, по крайней мере, один из его размеров менее 1 мкм, но более 1 нм.* Это определение дано в традиционном понимании «коллоидно-дисперсных» систем, для которых характерно активное участие частиц в броуновском движении, с вытекающими отсюда молекулярно-кинетическими явлениями (диффузия, осмос). Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон размеров очень широк: от больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т. е. от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  м.

Классификация дисперсных систем  
в зависимости от размера коллоидных частиц

Таблица 5.1

Класс систем	Размер частиц $d$		Дисперсность $\frac{1}{d}$ , м <sup>-1</sup>	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			

Грубодисперсные	Свыше 10	Свыше $10^{-5}$	Ниже $10^5$	$>10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарственных веществ.
Среднедисперсные	0,1-10	$10^{-7}$ - $10^{-5}$	$10^5$ - $10^7$	$>10^9$	Растворимый кофе, эритроциты крови, сахарная пудра, сажа.
Высокодисперсные	0,001-0,1	$10^{-9}$ - $10^{-7}$	$10^7$ - $10^9$	$10^9$ - $10^3$ и менее	Сок растений, космическая пыль, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов.

Размеры частиц в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом.

Классификацию дисперсных систем можно вести *по агрегатному состоянию дисперсионной среды*. Выделяют следующие типы дисперсных систем:

- а) системы Т/Ж – лиозоли (гидрозоли, дисперсионная среда - вода); органозоли (дисперсионная среда – органическая жидкость),
- б) системы типа Ж<sub>1</sub>/Ж<sub>2</sub> – эмульсии (вода – нефть, вода – молоко),
- в) системы типа Ж/Г и Т/Г – аэрозоли (облака и туманы атмосферы),
- г) системы типа Т<sub>1</sub>/Т<sub>2</sub> – минералы, сплавы,
- д) системы типа Ж/Т и Г/Т – пористые и капиллярно-пористые твердые тела (влажные грунты, вещества вулканического происхождения, стекла, пемза и др.).

*Классификация коллоидных систем по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды* пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой. Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т.е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой называются лиофильными (от греч. *лиос* – жидкость, *фило* – люблю). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются лиофобными (от греч. *фобо* – ненавижу). В том случае, когда дисперсионной средой является вода, эти два класса можно называть соответственно гидрофильными и гидрофобными системами.

## Характеристика лиофильных и лиофобных систем

Таблица 5.2

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Представители
Леофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Золи, суспензии, эмульсии
Леофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

Еще используют классификацию по числу характеристических размеров частиц (размеры, которые определяют дисперсность); по степени взаимодействия частиц дисперсной фазы.

### 5.2 Поверхностные явления. Поверхностное натяжение и методы его определения

В простейшем случае двухфазной однокомпонентной системы вода – водяной пар энергетическое состояние молекул воды различно. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела, испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы и почти не притягиваются к газообразной фазе из-за ее малой плотности (рис. 5.1). В газовой фазе молекулы воды удалены друг от друга на большие расстояния и силы Ван-дер-Ваальса здесь ничтожны.

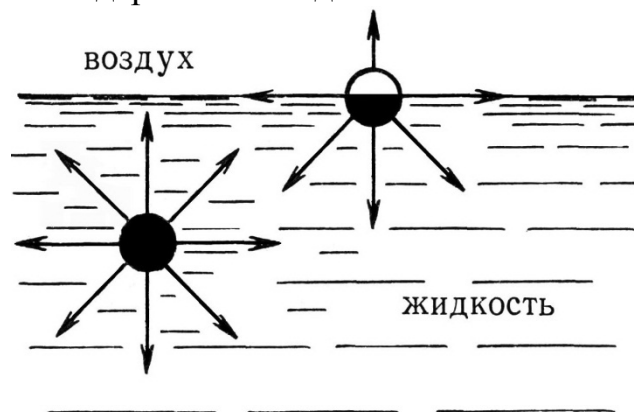


Рис. 5.1 Межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости и на поверхности раздела фаз



Молекулы воды, находящиеся в глубине жидкости, испытывают равномерное воздействие со стороны соседних молекул. Следовательно, молекулы на границе раздела фаз вода-пар принадлежат обоим фазам, но испытывают большое воздействие со стороны жидкости. Поэтому каждая молекула на поверхности раздела фаз обладает большей энергией по сравнению с глубинными молекулами. Свободная избыточная энергия  $E_s$  или свободная поверхностная энергия в поверхностном слое, отнесённая к  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела фаз равна:

$$\frac{E_s}{s} = \sigma. \quad (5.1)$$

и называется *поверхностным натяжением* или *удельной свободной поверхностной энергией*. Поверхностное натяжение можно представить также как силу, действующую на единицу длины.

*Поверхностное натяжение*  $\sigma$  – это важнейшая константа, являющаяся следствием нескомпенсированности молекулярных сил на границе раздела фаз. Выражается в эрг/см<sup>2</sup>, дин/см, Дж/м<sup>2</sup> или н/м. Ее можно рассматривать как силу, стягивающую поверхность вещества. Чем больше полярность молекул, тем выше значение поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение жидкостей определяется различными методами: например, методом подсчета количества падающих капель по формуле (5.2), по методу наибольшего давления газовых пузырьков (метод Ребиндера) по формуле (5.3) и др.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}, \quad (5.2)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды, эрг/см<sup>2</sup>;

$\sigma$  – поверхностное натяжение измеряемой жидкости;

$\rho_0$  – плотность воды;

$\rho$  – плотность измеряемой жидкости;

$n_0$  – количество падающих капель воды;

$n$  – количество падающих капель измеряемой жидкости.

$$k = \frac{\sigma_0}{h_0} \text{ и } \sigma = k \cdot h, \quad (5.3)$$

где  $k$  – константа капилляра;

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;

$\sigma$  – поверхностное натяжение определяемой жидкости;

$h_0$  – высота столба жидкости в манометре для H<sub>2</sub>O;

$h$  – высота водяного столба в манометре для определяемой жидкости.

Поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз с разными жидкостями различно (вода – водяной пар, вода – воздух, вода – азот, вода – бензол). Поэтому сравнивать поверхностное натяжение различных веществ можно только в том случае, если эти вещества граничат, с одной и той же средой. Обычно его определяют на границе раздела вещество – воздух.

Увеличение поверхности раздела фаз всегда повышает свободную поверхностную энергию системы.

Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия стремится к минимуму. Этим стремлением объясняется шарообразная форма капли жидкости, самопроизвольное слияние капель жидкости при контакте, поднятие жидкости в капиллярах и др. Стремление к уменьшению поверхности, обусловленное наличием избытка поверхностной энергии, имеет место и у твердых тел, однако значительные силы, проявляющиеся между частицами вещества в твердом агрегатном состоянии, препятствуют самопроизвольному уменьшению поверхности.

При неизменной поверхности раздела фаз самопроизвольное уменьшение энергии  $E_S$  может быть достигнуто за счет уменьшения поверхностного натяжения:

$$\sigma \rightarrow \min, \text{ тогда и } E_S \rightarrow \min.$$

Этот путь уменьшения  $E_S$  имеет большое значение для разрешения проблемы адсорбции.

Различают следующие виды сорбционных процессов:

*Сорбция* – это явление поглощения одним веществом других веществ.

*Абсорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество распространяется по всему объему поглотителя.

*Хемосорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество химически взаимодействует с поглотителем.

Наибольший интерес среди сорбционных процессов представляет адсорбция.

*Адсорбция* – процесс, который происходит на поверхности раздела фаз и сопровождается концентрированием вещества на этой поверхности.

Адсорбция (обозначается символом  $\Gamma$ ) – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбтивом*. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: жидкость – газ, твердое тело – газ, твердое тело – раствор, жидкость – жидкость.

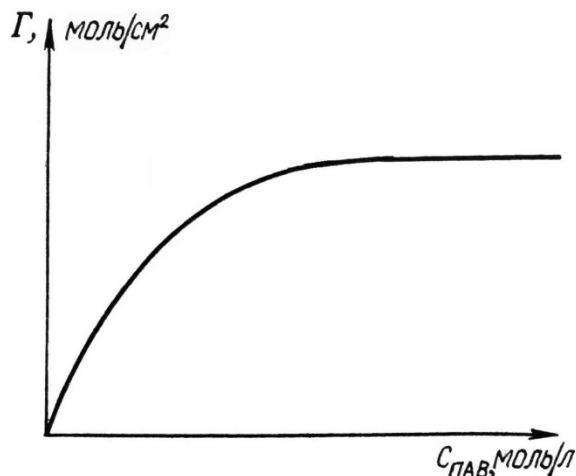


Рис. 5.2 Изотерма адсорбции Гиббса « $\Gamma-f(C_{\text{ПРАВ}})$ »

Размерность адсорбции  $\Gamma$  – моль/см<sup>2</sup>, моль/г. Кривые зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации или равновесного давления, построенные при  $t = \text{const}$ , называются изотермами адсорбции (рис 5.2).

### 5.3 Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем

Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем, как и обычных растворов, обнаруживаются в таких явлениях как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация. Частицы коллоидных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам.

Диффузия – самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Процесс диффузии необратим.

Скорость диффузии – количество вещества, диффундирующее за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению диффузии:

$$v = \frac{dm}{dt} \quad (5.4)$$

Согласно закону Фика количество продиффундирующего вещества  $dQ$  равно:

$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot dt, \quad (5.5)$$

где  $dQ$  – количество продиффундирующего вещества,  
 $D$  – коэффициент диффузии,

$\frac{dC}{dx}$  – градиент концентрации,  
 $S$  – площадь, через которую идет диффузия,  
 $\tau$  – продолжительность диффузии.

Тогда по закону Фика скорость диффузии рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{dm}{dt} = -D s \cdot \frac{dC}{dx} = -D s \cdot \text{grad } C. \quad (5.6)$$

Если принять площадь, через которую идет диффузия  $s=1 \text{ см}^2$  и градиент концентрации  $\text{grad } C=1$ , то

$$\frac{dm}{dt} = D. \quad (5.7)$$

Коэффициент диффузии  $D$  представляет количество вещества, диффундирующего через  $1 \text{ см}^2$  поверхности за единицу времени при  $\text{grad } C=1$ . Размерность  $D \text{ см}^2/\text{с}$ , но диффузия протекает медленно и часто время выражают в сутках.

*Броуновское движение* проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации. Впервые броуновское движение описано Р. Броуном (1827).

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина *среднего смещения (или сдвига)* частицы  $\bar{\Delta}$  за некоторый промежуток времени  $\tau$ . Это расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений (на ось  $x$ ). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении. Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени  $\bar{\Delta}$  может быть равно нулю.

В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения:

$$\bar{\Delta} = \frac{\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}}{n}, \quad (5.8)$$

где  $n$  — число смещений (число отрезков ломаной линии);

$\Delta_i$  — отдельные проекции смещения частицы на ось  $x$ .

А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $\tau$  равно:

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau, \quad (5.9)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  
 $\tau$  – время.

Уравнение (5.9) называют уравнение Эйнштейна-Смолуховского.

Коэффициент диффузии, согласно исследованию Эйнштейна, связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r \cdot \pi \cdot N_A}, \quad (5.10)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,  
 $N_A$  – число Авогадро,  
 $r$  – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя,  
 $\pi$  – математическая величина, равная 3,14.

Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии является одним из основных в коллоидной химии, с его помощью можно определить размер частиц коллоидных растворов и молекулярную массу полимеров.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина квадрата смещения  $\Delta^2$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. С увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается только колебательное.

*Осмоз* – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называют осмотическим давлением  $P$  или  $\pi$ . Осмотическое давление является коллигативным свойством раствора. В коллоидных растворах роль отдельной «молекулы» играет коллоидная частица, состоящая из множества молекул.

$$P (\pi) = C \cdot R \cdot T \text{ (для истинных растворов)}. \quad (5.11)$$

$$P (\pi) = \frac{v}{N_A} R \cdot T = nkT \text{ (для коллоидных растворов)}, \quad (5.12)$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot \text{эрг} \cdot \text{К}^{-1},$$

где  $P$  ( $\pi$ ) – осмотическое давление,  
 $C$  – молярная концентрация раствора,  
 $R$  – универсальная газовая постоянная,  
 $T$  – температура, К,  
 $N_A$  – число Авогадро,  
 $\nu$  – частичная концентрация, т.е. число частиц в единице объема  
 $k$  – константа Больцмана.

Осмотическое давление коллоидных растворов намного меньше, чем для истинных растворов такой же массовой концентрации, так как из-за больших размеров число коллоидных частиц в единице объема намного меньше числа молекул в истинном растворе.

*Седиментацией* называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц  $\rho$  и среды  $\rho_0$  и вязкостью среды  $\eta$ . Скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна:

$$U = \frac{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}, \quad (5.13)$$

где  $g$  – ускорению свободного падения,  
 $\rho$  – плотность частиц,  
 $\rho_0$  – плотность среды,  
 $\eta$  – вязкость среды.

Для частиц произвольной формы уравнение для скорости седиментации дает эквивалентный радиус  $r$  (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Способность к седиментации часто выражают через *константу седиментации*, величина которой определяется как отношение скорости седиментации к ускорению свободного падения  $g$ :

$$S_{\text{сед}} = \frac{U}{g}. \quad (5.14)$$

Константа седиментации зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры. Величина, обратная константе седиментации, является мерой *кинетической устойчивости дисперсной системы*:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{g}{v}. \quad (5.15)$$

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются по высоте в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Однако процессу седиментации противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. В результате устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба суспензии – *седиментационно-диффузионное равновесие*, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{m \cdot g \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) \cdot (h_2 - h_1), \quad (5.16)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – частичные концентрации на высотах  $h_1$  и  $h_2$ , соответственно,

$m$  – масса частицы,

$N_A$  – число Авогадро,

$g$  – ускорение свободного падения,

$\rho$  – плотность вещества, из которого состоит частица,

$\rho_0$  – плотность дисперсионной среды.

С помощью закона Лапласа-Перрена было экспериментально определено значение постоянной Авогадро.

## **Лекция 6 Электрические свойства дисперсных систем. Строение мицелл гидрофобных золей**

6.1 Электрокинетические явления (электрофорез, электроосмос, потенциалы седиментации и протекания). Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз

6.2 Электрокинетический потенциал и его определение

6.2 Строение мицелл гидрофобных золей

### **6.1 Электрокинетические явления (электрофорез, электроосмос, потенциалы седиментации и протекания)**

Образование коллоидных систем происходит в присутствии электролита. При взаимодействии коллоидных частиц с электролитами на



поверхности частиц адсорбируется один из ионов в соответствии с правилами избирательной адсорбции Пескова-Фаянса.

*Правило первое:* на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав данной поверхности или изоморфные с ней.

*Правило второе:* на твердой поверхности адсорбируется ион, знак которого противоположен знаку заряда поверхности.

В результате вещество дисперсной фазы приобретает определенный электрический заряд, а дисперсионная среда – противоположный (рис. 6.1).



Рис. 6.1 Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы иодида серебра, находящейся в растворе иодида калия

Наложение постоянного электрического поля приводит к тому, что частицы дисперсной фазы и среды движутся к противоположно заряженным электродам. Наличие у дисперсных систем электрического заряда впервые было открыто в 1808 г. профессором Московского университета Ф. Рейссом. Перенос коллоидных частиц в электрическом поле получил название *электрофореза* (рис. 6.2).



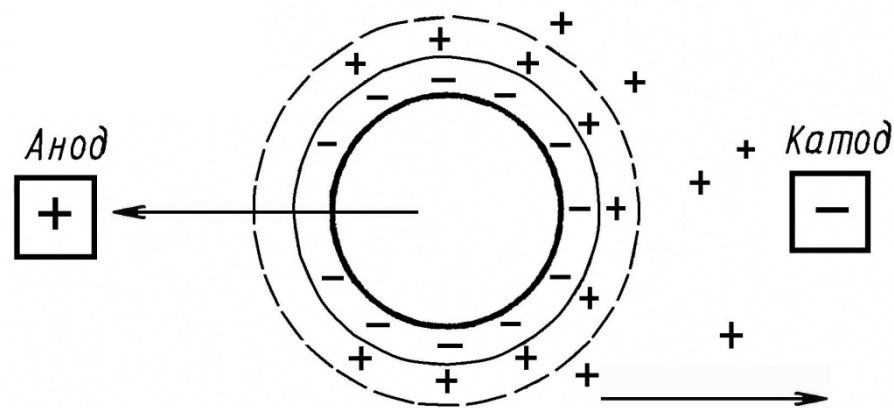


Рис. 6.2 Схема движения коллоидных частиц и противоионов при электрофорезе

Исследованиями Г. Видемана, проведенными в 1852 г., было установлено, что количество жидкости, прошедшей через капилляры пористой диафрагмы, пропорционально силе тока и при постоянной силе тока не зависит от площади сечения или толщины диафрагмы. Это явление было названо *электроосмосом*.

Причина обоих явлений одна и та же – наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы коллоидного раствора.

В дальнейшем были обнаружены два явления, которые противоположны электрофорезу и электроосмосу. Ф. Дорн в 1878 г. обнаружил, что при оседании каких-либо частиц в жидкости, например песка в воде, возникает разность потенциалов между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости. Это явление, противоположное электрофорезу, получило название *эффекта Дорна*, или *потенциала седиментации (оседания)*, являющегося, как предполагают, причиной возникновения грозовых разрядов в атмосфере.

При продавливании жидкости через пористую перегородку, по обеим сторонам которой находятся электроды, также было обнаружено возникновение разности потенциалов. Явление это, открытое Г. Квинке в 1859 г. и обратное электроосмосу, было названо *потенциалом протекания*, или *потенциалом течения*.

Все четыре указанных явления получили общее название *электрокинетических явлений*. Причиной этих свойств дисперсных систем считают существование двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Теоретические основы электрокинетических явлений были разработаны Г. Гельмгольцем (1879) и позднее М. Смолуховским (1921).

С современной точки зрения заряд на коллоидных частицах лиозолей, проявляющийся при электрофорезе, обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул

веществ. Иодид-ионы (потенциалоопределяющие ионы (ПОИ)) достраивают кристаллическую решетку иодида серебра и тем самым придают частицам отрицательный заряд, а ионы калия (противоионы – ПРИ) находятся в растворе вблизи межфазной поверхности (рис. 6.1). В целом, весь комплекс, называемый мицеллой, остается электронейтральным.

## 6.2 Электрокинетический потенциал и его определение

Согласно современной теории строения двойного электрического слоя ДЭС получили объяснение электрические явления, а также проблемы строения и устойчивости коллоидных частиц лиофобных золей. Установлено, что при относительном движении жидкой и твердой фаз в электрическом поле плоскость скольжения жидкой фазы лежит на некотором расстоянии от твердой фазы. При этом слой жидкой фазы толщиной в 2-3 молекулы при движении фаз остается неподвижным вместе с твердой фазой. Иными словами, непосредственно у поверхности коллоидной частицы образуется адсорбционный слой, включающий не только потенциалоопределяющие ионы ПОИ, но и часть противоионов ПРИ, которые в обычных условиях считаются неподвижными и при движении твердой фазы перемещаются вместе с ней (рис. 6.1). Остальная часть противоионов составляет диффузный слой, в котором концентрация ионов по мере удаления от поверхности коллоидной частицы постепенно убывает. Между адсорбционным и диффузным слоями идет непрерывный обмен противоионами.

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного электрического слоя называется *электрокинетическим потенциалом*. Этот потенциал обозначается греческой буквой  $\zeta$  (дзетта) и потому называется дзетта-потенциалом ( $\zeta$ -потенциал).

Полное падение потенциала от его значения на твердой поверхности (заряженной отрицательно) до минимального значения соответствует максимальной разности потенциалов между твердой поверхностью и всеми вместе взятыми противоионами. Эту максимальную разность потенциалов называют *термодинамическим потенциалом*  $\psi$  (рис. 4.1 в лекции 4).  $\zeta$ -потенциал или *электрокинетический потенциал* составляет часть термодинамического потенциала  $\psi$  и показывает скачок потенциала в диффузной части двойного электрического слоя.  $\zeta$ -потенциал – важнейший параметр ДЭС, который характеризует электрические свойства границы раздела фаз.

Вычисление электрокинетического потенциала  $\zeta$  и определение его знака на практике производят, пользуясь данными электрофореза и электроосмоса, а также потенциала течения, по следующей формуле:

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon} = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (6.1)$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от формы коллоидно-дисперсных частиц (для сферических частиц  $K=6$ , цилиндрических –  $K=4$ ),

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды,

$E$  – градиент потенциала или напряженность поля,

$v$  – средняя скорость передвижения частиц под действием электрического поля,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14,

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,

$\varepsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость вакуума,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Установлено, что величина  $\zeta$ -потенциала тесно связана с толщиной диффузного слоя противоионов. Чем больше размыт этот слой, тем больше величина электрокинетического потенциала.

Если слой противоионов предельно сжат когда идет увеличению концентрации электролита и заряда ионов, то ДЭС представляет собой плоский конденсатор где потенциал падает до нуля, тогда  $\zeta$ -потенциал равен нулю. Это состояние системы получило название *изоэлектрической точки*. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного в диффузный слой и приводит к возрастанию значения  $\zeta$ -потенциала.

Так как  $\zeta$ -потенциал в некоторых случаях является величиной, характеризующей устойчивость коллоидной системы, необходимо учитывать влияние на него таких факторов, как введение в систему электролитов, изменение рН, концентрации раствора, температуры и т.д.

Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя и увеличению  $\zeta$ -потенциала. Но при очень высоких температурах идет десорбция потенциалопределяющих ионов и  $\zeta$ -потенциал уменьшается.

При разбавлении  $\zeta$ -потенциал увеличивается за счет снижения ионной силы раствора, а значит увеличении толщины диффузного слоя (идет десорбция противоионов с частицы). Однако при сильном разбавлении идет десорбция потенциалопределяющих ионов и  $\zeta$ -потенциал уменьшается.

Индиферентные электролиты (электролиты, не имеющие ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной системы) не могут существенно изменить общий скачок потенциала коллоидных частиц, а электрокинетический потенциал снижается в результате увеличения концентрации противоионов и сжатия двойного электрического слоя.

При введении в коллоидный раствор индиферентных электролитов различают два случая:

1) в систему вводится электролит, один из ионов которого одинаков с противоионами;

2) в систему вводится электролит, не имеющий общих ионов с электролитом – стабилизатором.

В первом случае по мере увеличения содержания в системе такого электролита, очевидно, толщина двойного электрического слоя стремится стать равной толщине адсорбционного слоя за счет сжатия диффузного слоя. В результате электрокинетический потенциал понижается, пока не станет равным 0, что будет отвечать так называемому *изоэлектрическому состоянию* системы.

Второй случай отличается от первого только тем, что здесь имеет место явление обмена противоионов коллоидной частицы на эквивалентное число одинаковых по знаку ионов введенного электролита.

Значение рН дисперсионной среды может сильно сказываться на электрокинетическом потенциале коллоидных частиц, т.к. водородные и гидроксильные ионы обладают высокой способностью адсорбироваться; первые – благодаря малому радиусу, что позволяет им близко подходить к поверхности твердой фазы; вторые – из-за большого дипольного момента.

### **6.3 Строение мицелл гидрофобных золей**

Советские и зарубежные ученые (А. В. Думанский, Н.Н. Песков, А.Н. Фрумкин, Г. Веймарн, В. Паули и др.) на основе теории двойного электрического слоя создали так называемую мицеллярную теорию строения коллоидных частиц. Первоначально представления о мицеллярном строении частиц распространялись на все коллоидные растворы, в том числе и на лиофильные золи. Однако последующие исследования показали, что лиофильные золи (точнее растворы высокомолекулярных и высокополимерных соединений) имеют другое, отличное от лиофобных золей строение. В настоящее время мицеллярная теория строения коллоидных частиц сохраняет свое значение только для лиофобных (гидрофобных) золей.

Всякий лиофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицеллы* – это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя, а *интермицеллярная жидкость* – это дисперсионная среда этого же золя, которая включает помимо среды-растворителя, все другие растворенные в ней вещества (электролиты и неэлектролиты), которые непосредственно не входят в состав мицелл.

Коллоидная мицелла имеет значительно более сложное строение, чем обычные молекулы (рис. 6.1 и 6.3). В ней различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую ядром, и внешнюю – ионогенную, в свою очередь, состоящую из двух слоев (адсорбционного и диффузного). Кристалл, являющийся осадком, называют агрегат. На поверхности агрегата находятся достраивающие его ионы, которые

придают ему соответствующий заряд. Эти ионы называются потенциалопределяющие ионы (ПОИ). Адсорбционный слой складывается из слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщаемых ему свой заряд и части противоионов, проникших за плоскость скольжения и наиболее прочно связанных электростатическими силами притяжения. Вместе с ядром адсорбционный слой образует гигантских размеров многозарядный ион, называемый *гранулой или коллоидной частицей*. Диффузный слой, расположенный за плоскостью скольжения, в отличие от адсорбционного не имеет в дисперсионной среде резко очерченной границы. Этот слой состоит из противоионов, общее число которых равняется в среднем разности между всем числом потенциалопределяющих ионов и числом противоионов, находящихся в адсорбционном слое.

Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет *мицеллу*. Мицелла всегда электронейтральна. Известно, что противоионами могут служить любые ионы тех электролитов, которые участвуют в реакциях при получении данного золя или присутствуют как посторонние примеси.

В качестве примера рассмотрим получение гидрозольа иодида серебра методом конденсации. Оно основано на химической реакции:



Агрегат коллоидной мицеллы в данном случае будет состоять из нейтральных молекул  $\text{AgI}$ . В зависимости от относительной концентрации реагирующих веществ может быть три случая.

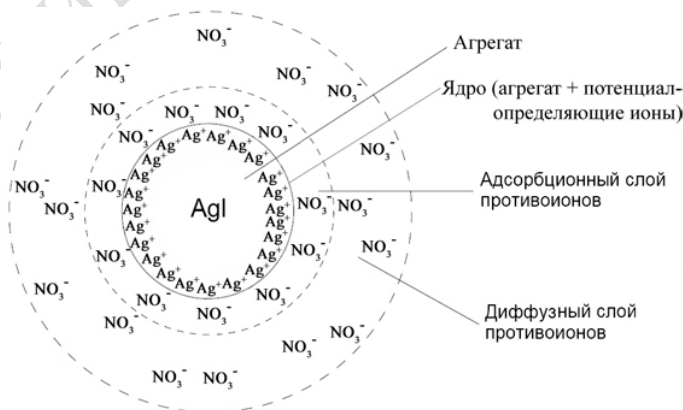
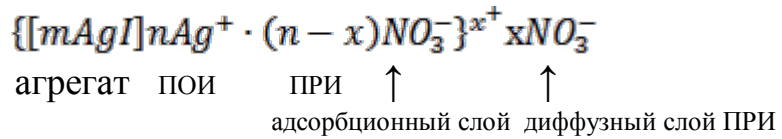


Рисунок 6.3 – Схема строения мицеллы золя иодида серебра, находящегося в растворе нитрата серебра

1 Концентрация нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  больше концентрации иодида калия  $\text{KI}$ , нитрат серебра является стабилизатором золя.



Схема строения мицеллы золя иодида серебра имеет вид (рис. 6.3):

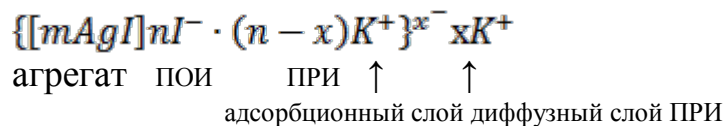


Коллоидная частица золя имеет положительный заряд ( $x^+$ ). Граница скольжения, по которой мицелла разрывается при движении в электрическом поле, лежит между коллоидной частицей и диффузным слоем.

2 Концентрация иодида калия  $KI$  больше концентрации нитрата серебра  $AgNO_3$ , иодид калия является стабилизатором золя.

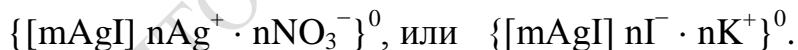


Схема строения мицеллы золя иодида серебра:



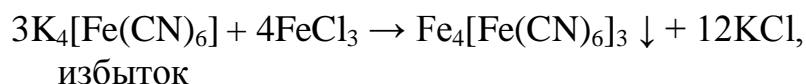
Коллоидная частица золя имеет отрицательный заряд ( $x^-$ ).

3 Концентрации нитрата серебра и иодида калия равны. В этом случае золь находится в изоэлектрическом состоянии, т. е. в состоянии, при котором электрокинетический потенциал (дзета-потенциал)  $\zeta = 0$ . В этом случае противоионы диффузного слоя мицеллы переходят в адсорбционный слой и коллоидная частица лишена заряда:



Рассмотрим строение золя берлинской лазури. Если для получения золя берлинской лазури берется некоторый избыток желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ , то она будет стабилизатором золя.

Получение золя может быть представлено уравнением реакции:

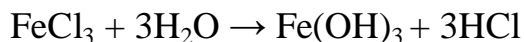


Мицеллы данного золя выражаются формулой:

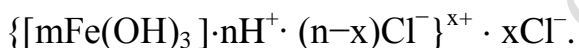
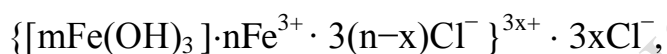
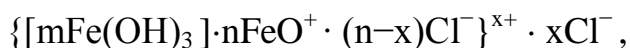


а коллоидные частицы имеют отрицательный заряд ( ПОИ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ).

Например, красно-бурый золь гидроксида железа получается, если в кипящую воду добавить небольшое количество хлорида железа:



Потенциалопределяющими ионами могут быть следующие ионы:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{H}^+$ . Таким образом, мицелла золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в соответствии с тем, какой ион является стабилизатором, может быть выражена формулами:



При использовании реакции обмена состав мицелл зависит порядка сливания реагентов (рисунок 6.4 и 6.5).

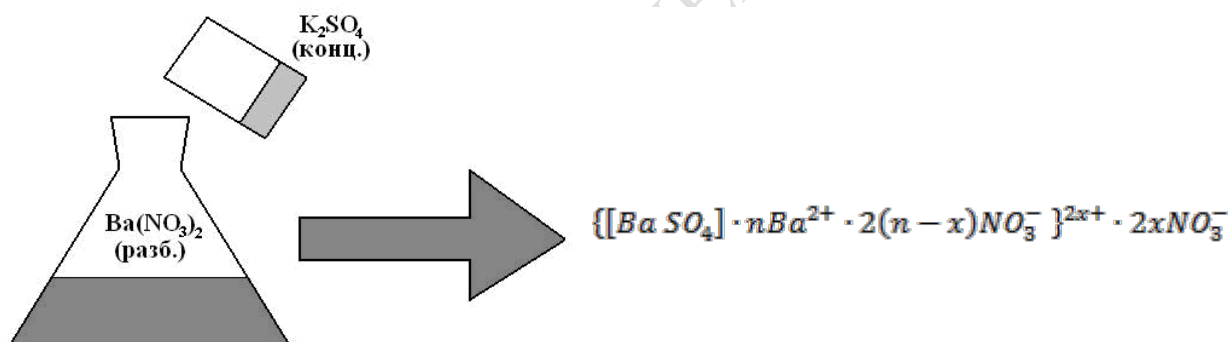


Рисунок 6.4 – Образование золя сульфата бария при избытке нитрата бария

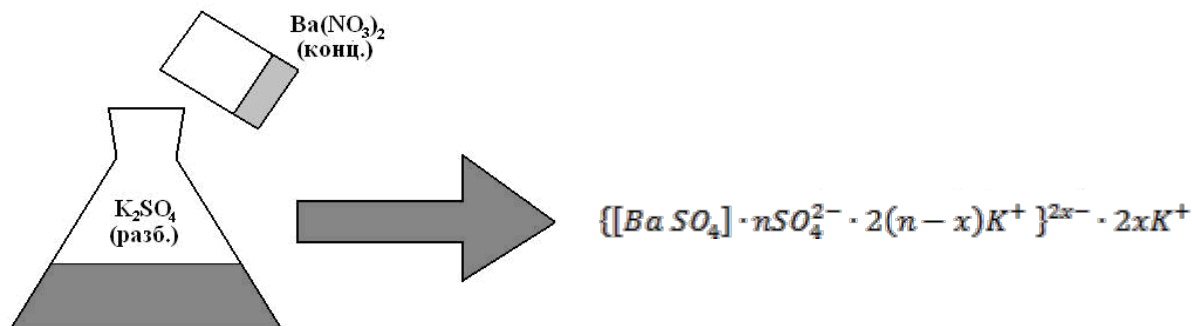


Рисунок 6.5 – Образование золя сульфата бария при избытке сульфата калия

## Лекция 7 Методы получения дисперсных систем и их устойчивость

7.1 Методы получения дисперсных систем

7.2 Коагуляция гидрофобных зольей, правило Шульце-Гарди

7.3 Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции  
Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем

### 7.1 Методы получения дисперсных систем

Химическое вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

1) размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см), что можно осуществить двумя методами: а) раздроблением частиц (**диспергирование**) вещества до размеров коллоидной степени дисперсности (дисперсионные методы); б) укрупнением молекул, атомов, ионов до частиц коллоидного размера (**конденсационные методы**);

2) присутствие стабилизатора, например, ионов электролитов, которые на поверхности коллоидных частиц образуют ионногидратную оболочку и создают заряд, препятствующий слипанию частиц при их взаимном столкновении в растворе;

3) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения. При соблюдении названных условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

Дисперсионные методы получения коллоидных систем основаны на измельчении относительно крупных частиц вещества дисперсной фазы до коллоидных размеров путем механического, электрического, химического, ультразвукового диспергирования. К химическим методам диспергирования относится и т.н. метод самопроизвольного диспергирования. Например, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агар-агара и др. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров. Диспергирование требует вмешательства физико-химических факторов. Роль поверхностноактивных веществ ПАВ при использовании их в диспергировании:

- 1) разрушение крупных частиц;
- 2) стабилизация новых частиц адсорбционными слоями ПАВ;
- 3) предотвращение агрегации (укрупнения) частиц и налипания их на механические измельчители.



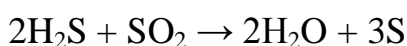
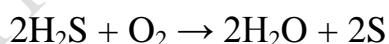
В природе дисперсные системы образуются при выветривании и эрозии почв, приливно-отливных явлениях, прибоях океанов, морей, рек и озер, которые дробят крупные камни в конечном счете до коллоидных частиц и др. процессы. В качестве стабилизаторов природных золь выступают электролиты и, реже, ПАВ.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные растворы за счет укрупнения частиц вещества дисперсной фазы, т.е. на реакциях, приводящих к возникновению твердого продукта. Их подразделяют на физические и химические.

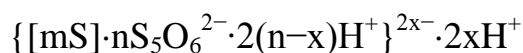
Важнейшие физические методы – конденсация из пересыщенных растворов, паров и замена растворителя. Например, образование тумана, аэрозолей металлов и их соединений в дымах металлургических печей – это конденсация из паров.

К конденсационным химическим методам относятся методы получения коллоидных растворов с помощью реакций окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и др., а также метод пептизации. В результате всех химических реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. При химических методах получения дисперсных систем в качестве стабилизатора выступает одно из исходных веществ, которое берется в избытке.

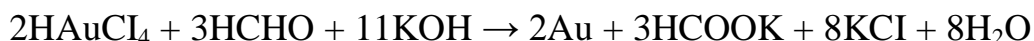
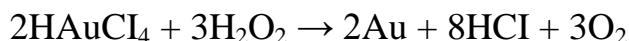
*Метод окисления.* Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Например, при окислении сероводорода кислородом воздуха или оксидом серы (IV) можно получить золь серы:



Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию полиотионовых кислот  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , являющихся стабилизаторами. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:

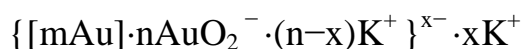


*Метод восстановления.* В качестве примера приведем реакцию получения золя золота путем восстановления его соли пероксидом водорода или формалином:



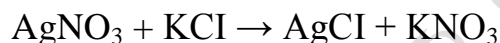
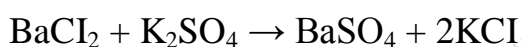


Строение мицеллы можно выразить формулой:

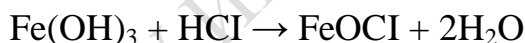


Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы, например, Au, Ag, Pt, Pd, Os, Hg и др.

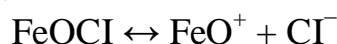
*Метод обменного разложения.* В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария или иодида серебра по обменным реакциям (схемы мицелл представлены в лекции 6).



*Метод гидролиза.* Труднорастворимый гидроксид железа (III) образуется при гидролизе хлорида железа (III):



Образующаяся в результате этих реакций хлорокись железа диссоциирует частично на ионы:



Эти ионы обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии (схемы мицелл представлены в лекции 6).

*Метод пептизации или дезагрегации.* Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Может происходить при промывке осадков под влиянием пептизаторов, в качестве которых используются электролиты. Здесь не происходит изменение степени дисперсности частиц (т.е. не меняются размеры частиц) осадка, а только их *разъединение*. Поэтому метод пептизации в начальных стадиях – конденсационный, а в конечных – дисперсионный, занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием. Примером золя, полученного методом пептизации, является синтез золя берлинской лазури.

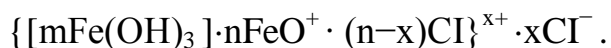
В коллоидной химии различают следующие виды пептизации:

- а) адсорбционную;
- б) диссолюционную;

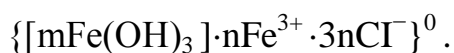
в) промывание осадка растворителем.

На предыдущей лекции рассматривали получение золь Берлинской лазури, это метод адсорбционной пептизации. Электролит  $\text{FeCl}_3$  – пептизатор.

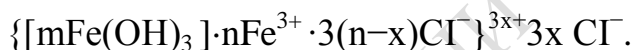
Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. Рассмотрим на примере получения золя гидроксида железа (III).



Метод промывания осадка растворителем используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Это вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный и, в результате, заряд коллоидной частицы становится равным нулю:



После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:



## 7.2 Коагуляция гидрофобных золь, правило Шульце-Гарди

### Коагуляция

Изменение дисперсности в процессе коагуляции можно обнаружить по увеличению мутности системы, изменением окраски и др.

П.А. Ребиндер и Е.Д. Щукин (1956) показали, что в лиофильных системах за счет взаимодействия твердых тел и жидкостей происходит сильное понижение поверхностного натяжения (твердое тело обнаруживает склонность к самодисперсированию до размеров частиц  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см). У лиофобной коллоидной системы поверхность твердой фазы инертна по отношению к жидкой среде. Леофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии  $E_s$  в межфазных слоях.

Коагуляция наступает под влиянием различных факторов: старения коллоидной системы, изменения температуры (нагревание или замораживание), давления, механических воздействий, действия электролитов (важнейший фактор).

В природных условиях коагуляция коллоидов речных вод происходит под влиянием электролитов морской воды с образованием отмелей в дельтах рек. Например, дельта Нила образуется в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила, вытекающие из болот, несут ряд органических веществ, которые частично защищают минеральные коллоиды. Благодаря защитному действию гуматов высокодисперсная водная система весьма устойчива, и воды Белого Нила характеризуются значительной мутностью. Воды Голубого Нила, стекая с

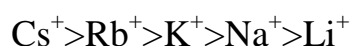
горных хребтов Эфиопии, содержат много минеральных солей, вызывающих коагуляцию гидрофобных минеральных частиц. Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, т. к. концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает требуемого порога коагуляции. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солеными водами Средиземного моря, что способствует осаждению золь и образованию плодородных дельт. Коагуляция золь всегда наблюдается при взаимодействии их с более минерализованными водами. Так, коллоидный карбонат кальция выпадает в осадок вместе смешения относительно слабоминерализованных вод Каспийского моря и высокоминерализованных вод залива Кара-Богаз-Гол.

М.М. Шульце (конец 19 века), изучая коагулирующую силу различных катионов и анионов, установил, что она тем больше, чем выше валентность иона-коагулятора. Д. Гарди (1900) подтвердил результаты исследования Шульце и обобщил закономерности коагуляции золь электролитами.

Обобщенное правило Шульце-Гарди (или правило значности) гласит: *из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.*

Например, на положительно заряженный золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь  $\text{As}_2\text{S}_3$  – катионы, т. е. противоионы электролита-коагулятора. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона будет на порядок больше, а трехзарядного – на два порядка.

Для ионов одинаковой валентности коагулирующее действие возрастает с увеличением его радиуса и уменьшением степени гидратации. Катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд или ряд Гофмейстера:



Аналогичные ряды установлены для многовалентных катионов и анионов. Многовалентные ионы имеют большую коагулирующую способность, чем одновалентные. Правило Шульце-Гарди имеет приближенный характер и описывает действие только ионов неорганических соединений. Исключение из правила Шульце-Гарди наблюдается при химическом взаимодействии электролита-коагулятора и коллоидной системы или при сверхэквивалентной адсорбции многовалентных катионов. Органические ионы обычно оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие неорганические ионы. Это объясняется тем, что объемные органические ионы обладают сильной

специфической адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть двойного электрического слоя коллоидной частицы. Установлено, что в ряду органических ионов коагулирующее действие вырастает с повышением адсорбционной способности.

Взаимная коагуляция может происходить при смешивании двух (противоположно заряженных) зольей. При сливании коллоидных растворов наблюдается перекрытие диффузных слоев и электрическое притяжение двух противоположно заряженных частиц, что приводит к агрегации системы (С.Е. Линдер, Г.В. Пиктон (1897)). Например, взаимная коагуляция происходит при смешивании коллоидных растворов  $\text{Fe}(\text{OH})_3(+)$  и  $\text{As}_2\text{S}_3(-)$ ;  $\text{AgI}(+)$  и  $\text{AgI}(-)$ . По данным Б.В. Дегтярина полная взаимная коагуляция наблюдается в тех случаях, когда заряды коллоидов противоположны по знаку и равны между собой.

Взаимная коагуляция зольей широко распространена в природе и играет важную роль в ряде технологических процессов. Например, образование илистых отложений в дельтах рек связано со смешением речной и морской воды. Ионы солей морской воды адсорбируются на заряженных частицах коллоидов речной воды, в результате чего происходит их коагуляция. Этот процесс приводит к скоплению ила на дне. Важную роль играет процесс взаимной коагуляции в образовании почвенных коллоидов: часть содержащихся в почвах коллоидов возникает в результате взаимной коагуляции положительно заряженных зольей  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и отрицательно заряженных зольей  $\text{SiO}_2$  и гуминовых веществ.

Если один из коллоидов взят в избытке, например  $\text{SiO}_2(-)$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3(+)$ , то коагуляция не происходит, а наблюдается перезарядка коллоидных частиц. При действии на золь оксида кремния многозарядных противоионов-коагуляторов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \dots$ ) за счет сверхэквивалентной адсорбции  $\zeta$ -потенциал меняет знак. Например, если поместить частицы  $\text{SiO}_2$  в раствор  $\text{AlCl}_3$  происходит изменение строения ДЭС и состава мицеллы. Частицы, формула которых представлена ниже:



первоначально заряженные отрицательно ( $\zeta < 0$ ) перезаряжаются



и начинают двигаться к отрицательному полюсу ( $\zeta > 0$ ). Здесь Ионы  $\text{Al}^{3+}$  условно можно назвать потенциалопределяющими (ПОИ) для нового золя.

Перезарядка коллоидных частиц наблюдается в природе при переходе воды из пресноводной среды в соленую морскую. В. Правдич (1970) установил, что если в пресной воде коллоидные частицы имели заряд минус, то в морской воде они были заряжены положительно. В пресной воде на отрицательных частицах идет адсорбция катионов, а в морской воде

с изменением знака заряда частиц анионы адсорбируются, а катионы десорбируются.

Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако, заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, получила название *порога коагуляции*, он обычно обозначается буквой  $\gamma$  и выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, по изменению его окраски или по началу выделения вещества дисперсной фазы в осадок.

При введении в золь электролита изменяется толщина двойного электрического слоя и величина электрокинетического  $\zeta$ -потенциала. Коагуляция наступает не в изоэлектрической точке ( $\zeta = 0$ ), а при достижении некоторого достаточно небольшого значения дзета-потенциала ( $\zeta_{кр}$ , критического потенциала).

Если  $|\zeta| > |\zeta_{кр}|$ , то золь сравнительно устойчив, при  $|\zeta| < |\zeta_{кр}|$  золь быстро коагулирует.

Для многих систем  $\zeta_{кр} \approx 30$  мВ, для золь в устойчивом состоянии дзета-потенциал имеет значение 70 мВ и выше.

Очевидно, что  $\zeta_{кр}$  соответствует определенная минимальная критическая концентрация электролита  $C_{кр}$ , называемая *порогом коагуляции*, который рассчитывается по формуле:

$$\gamma = C_{кр} \cdot V \cdot 100 \text{ (ммоль/л)}. \quad (7.1)$$

$\zeta_{кр}$  оказался неодинаковым не только для различных золь, но и для одного золь с разными ионами-коагуляторами, поэтому в современных теориях  $\zeta$  — потенциалу несколько меньшая роль.

Изложенные закономерности коагуляции лиофобных золь электролитами успешно объясняет теория ДЛФО (название сформировано по первым буквам фамилий создателей Б.В. Дерягиним, Л.Д. Ландау, Э. Фервеем и Я. Овербеком). Теоретические расчеты показывают, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении порога коагуляции, обратно пропорционального шестой степени валентности коагулирующего иона (закон шестой степени):

$$C_{кр} = \frac{\beta}{z^6}, \quad (7.2)$$

где  $\beta$  — константа, которая зависит от отношения зарядов катионов и анионов.

Соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов будет иметь вид:

$$C_{кр}^1 : C_{кр}^2 : C_{кр}^3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \approx 730 : 12 : 1. \quad (7.3)$$

Это соотношение находится в соответствии с эмпирическим правилом Шульце-Гарди, и подтверждает данное правило теоретически.

### Коагуляция и дзета-потенциал

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами – *концентрационную и нейтрализационную*.

Концентрационная коагуляция связана с увеличением концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты, как было сказано в лекции 6, называют индифферентными; они не имеют ионов, способных достраивать ядро мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю (*изоэлектрическое* состояние системы). С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при критическом значении дзета-потенциала начинается коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и соответственно уменьшается и дзета-потенциал.

Когда в коллоидные системы вводят порциями электролиты, содержащие многозарядные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательно. Подобное явление могут вызывать и объемные органические ионы красителей и алкалоидов.

Рассмотрим механизм этого явления для золя с  $\zeta = 0$  (рисунок 7.1).

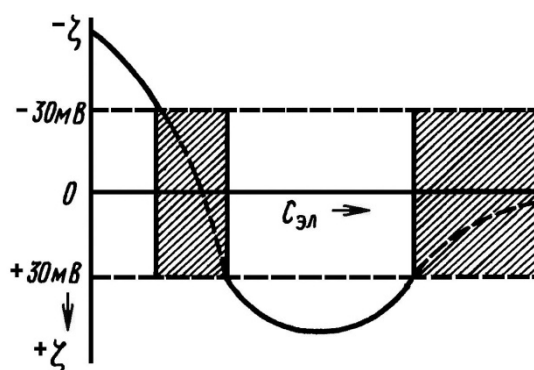


Рисунок 7.1 – Чередование зон устойчивости (без штриховки) с зонами коагуляции (заштрихованы) при введении в золь электролита

Вначале содержание введенного электролита многозарядных ионов недостаточно, чтобы скоагулировать золь; при этом дзета-потенциал частиц выше критического его значения  $\zeta > \zeta_{кр}$  и золь устойчив (первая зона от оси ординат без штриховки). Дальнейшее добавление электролита приводит к тому, что его ионы начинают проявлять коагулирующее действие. Указанный интервал концентраций (первая от оси ординат штрихованная зона) отвечает значениям электролитического потенциала частиц от критического дзета-потенциала  $\zeta_{кр}$  одного знака ( $-\zeta_{кр}$ ) до  $\zeta_{кр}$  противоположного знака ( $+\zeta_{кр}$ ), идет перезарядка коллоидных частиц. При последующем добавлении многозарядных ионов ( $+\zeta$ )  $>$  ( $+\zeta_{кр}$ ) и золь становится опять устойчивым (вторая зона от оси ординат без штриховки). В этой зоне дзета-потенциал снова выше критического значения, но его знак обратен знаку дзета-потенциала частиц исходного золя. Если продолжать добавлять электролит, то многозарядные ионы снова и окончательно коагулируют золь (вторая от оси ординат штрихованная зона).

Влияние различных концентраций многозарядных ионов было отмечено давно, и оно получило название явления неправильных рядов. В то время перезарядка частиц золь была мало исследована и только потом выяснилось, что чередование зон устойчивости и неустойчивости при добавлении многозарядных ионов вполне закономерно и поэтому термин *неправильные ряды* должен рассматриваться как условный.

### 7.3 Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

Процесс коагуляции всегда совершается в измеримый отрезок времени и поэтому, естественно, был поставлен вопрос и о количественном измерении скорости коагуляции, которая зависит не только от концентрации самого золя, но и от концентрации электролита-коагулятора.

График, характеризующий изменение скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита, представлен на рисунке 7.2.

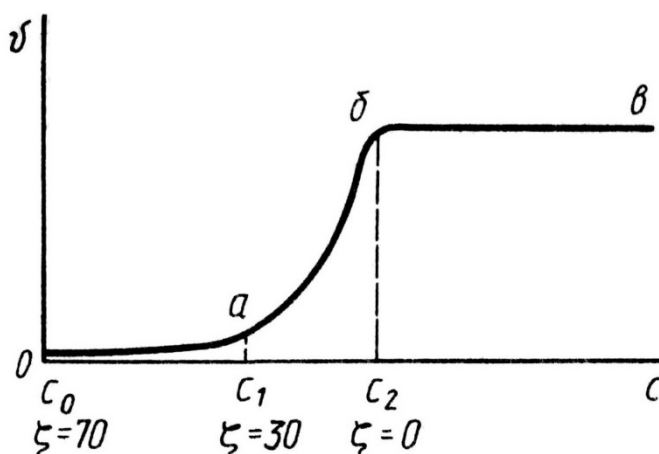




Рисунок 7.2 – Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

На кривой *Oabv* отрезок *Oa* отвечает периоду скрытой коагуляции, ее еще называют зоной устойчивой. В точке *a*, которой отвечает значение критического дзета-потенциала, начинается явная коагуляция. На отрезке *ab* скорость коагуляции сильно зависит от концентрации электролита – зона медленной коагуляции, причем скорость сначала быстро увеличивается, а затем (начиная с точки *b*) становится постоянной и, значит, независимой от концентрации электролита; в точке *b* значение дзета-потенциала равно нулю и отрезок *bv* соответствует быстрой коагуляции.

Теория быстрой коагуляции была разработана М. Смолуховским. Она основана на предположении, что в области быстрой коагуляции любое столкновение частиц приводит к их слипанию и что все мицеллы золь до коагуляции имеют одинаковый размер и сферическую форму. Число столкновений в единицу времени определяется интенсивностью броуновского движения частиц.

М. Смолуховский считал, что вокруг частицы существует силовое поле, которое действует в пределах с радиусом  $(R+a)$ , где  $R$  – радиус шарообразной частицы,  $a$  – расстояние, на котором от поверхности частицы действуют силы притяжения. По М. Смолуховскому, для коагуляции достаточно, чтобы силовые поля двух частиц перекрывались. Для количественного описания коагуляции М. Смолуховский использовал уравнение формальной химической кинетики.

Так как при любом столкновении частиц уменьшается частичная концентрация в системе, уравнение скорости этого процесса можно рассматривать как реакцию второго порядка:

$$v = -\frac{d\sum n_i}{dt} = k(\sum n_i)^2 = -\frac{dc}{dt} = kv^2, \quad (7.4)$$

где  $k$  – константа скорости,  
 $n$  – число столкновений,  
 $v$  – концентрация частиц в системе.

М. Смолуховский установил, что на константу  $k$  влияют интенсивность броуновского движения, мерой которого служит коэффициент диффузии  $D$ , и радиус силового поля  $(R+a)$ . Зависимость между ними можно представить следующим образом:

$$k = 8 \cdot \pi \cdot D \cdot (R + a), \quad (7.5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  
 $(R+a)$  – радиус силового поля,

$k$  – константа скорости,  
 $\pi$  – математическая величина, равная 3,14.

При условии, что начальное время  $t_0=0$ , а начальная концентрация  $v_0=0$ , тогда зависимость конечной концентрации  $v$  от времени  $t$  равна:

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 \cdot k \cdot t} \quad (7.6)$$

где  $v$  – конечная концентрация,  
 $v_0$  – начальная концентрация,  
 $k$  – константа скорости,  
 $t$  – время.

Уравнение (7.6) называют основным уравнением Смолуховского.

М. Смолуховский развил теорию медленной коагуляции частиц, сохраняющих некоторую стабильность, предполагая, что не каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Если эффективной является лишь часть столкновений  $\alpha$ , то константа скорости реакции уравнения (7.5) равна:

$$k = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot R \cdot \alpha. \quad (7.7)$$

Конечную концентрацию можно выразить следующим образом:

$$v = \frac{v_0}{1 + \alpha \cdot v_0 \cdot k \cdot t} \quad (7.8)$$

### **Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем**

Обычные коллоидные системы гетерогенны, большей частью термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Поэтому проблемы устойчивости и коагуляции коллоидных систем сложных растворов чрезвычайно важны. Устойчивость и коагуляция имеют огромное практическое значение в земледелии, биологии, геологии, технике.

В 1922 г. Н.П. Песков ввел в науку о коллоидах понятие о седиментационной (кинетической) и агрегативной устойчивости коллоидных систем. Седиментационная устойчивость обусловлена тем, что коллоидные частицы находятся в непрерывном броуновском движении, которое препятствует оседанию коллоидных частиц под влиянием силы тяжести. Устанавливается седиментационно-диффузное равновесие.

Кроме броуновского движения, факторами кинетической устойчивости являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды и т.

д. Установлено, что чем меньше размер дисперсных частиц, тем выше устойчивость системы. Дисперсные системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

Агрегативная устойчивость характеризует способность коллоидных частиц противодействовать их слипанию, сохранять исходную дисперсность частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде. Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединиться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя. В настоящее время установлена прямая зависимость между толщиной сольватных (гидратных) оболочек, величиной  $\zeta$ - потенциала и агрегативной устойчивостью данной коллоидной системы. Нарушение агрегативной устойчивости наступает вследствие самопроизвольных процессов коагуляции (слипание частиц) и коалесценции (слияние частиц) при достаточно высокой температуре при спекании твердых частиц. Укрупненные частицы быстро седиментируют, вызывая разрушение коллоидного раствора.

Современная теория устойчивости коллоидных систем разработана Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау (1941) и позднее независимо от них Э. Фервеем и Я. Овербеком. В современной коллоидной химии теория устойчивости имеет сокращенное название ДЛФО (первые буквы фамилий создателей теории). Отметим, что теория ДЛФО основана на сопоставлении трёх основных факторов:

- 1) межмолекулярных сил притяжения коллоидных частиц вещества дисперсной фазы;
- 2) сил их электростатического отталкивания;
- 3) теплового (броуновского) движения коллоидных частиц.

Теория ДЛФО лежит в основе всех современных работ, посвященных устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

## **2 Практический раздел**

### **2.1 Перечень лабораторных работ**

Тема № 1. Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации.

Тема № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций.

Тема № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.

Тема № 4. Изучение взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (определение порядка реакции).

Тема № 5. Исследование электрохимических потенциалов между различными металлами.

Тема № 6. Проверка уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента.

Тема № 7. Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах.

Тема № 8. Получение и коагуляция золь гидроксидов железа и берлинской лазури.

**Лабораторная работа № 1. Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации.**

**1. Термохимия.**

**2. Второй закон термодинамики и его приложения.**

**1. Термохимия**

Основой термохимии является закон Гесса, согласно которому тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути и числа промежуточных стадий. Этот закон рассматривают как следствие первого закона термодинамики в применении к химическим процессам. Тепловой эффект химической реакции измеряется при соблюдении следующих условий:

- 1) объем или давление постоянны;
- 2) не совершается никакой работы, кроме работы расширения;
- 3) температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.

Для удобства сопоставления тепловых эффектов и других термодинамических функций вводится представление о стандартных условиях:  $p = 1$  атм.,  $T = 298$  К. В справочной литературе приводятся изменения энтальпии процессов образования, сгорания, растворения при стандартных условиях –  $\Delta H_{298}^{\circ}$  для 1 моля вещества. Надстрочный индекс «о» характеризует стандартное давление, подстрочный – стандартную температуру.

В термохимических расчетах широко используют следующие два следствия из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования продуктов реакции и исходных веществ умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum (v H_f^{\circ})_{\text{прод.р-ции}} - \sum (v H_f^{\circ})_{\text{исх.в-в}}$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum (v H_{\text{сг.}}^{\circ})_{\text{исх.в-в}} - \sum (v H_{\text{сг.}}^{\circ})_{\text{прод.р-ции}}$$

Под теплотой образования понимают тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ.

Под теплотой сгорания подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моля вещества в токе кислорода с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов.

### Пример 1

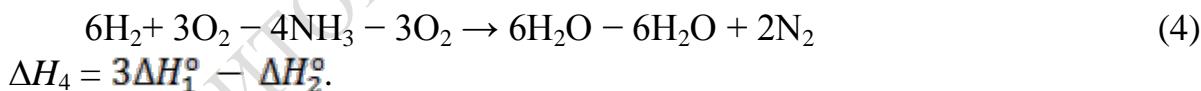
Определить тепловой эффект образования аммиака из простых веществ по тепловым эффектам реакций:



**Решение:**



Умножим уравнение (1) на (3) и вычтем из него уравнение (2)



Делим уравнение (4) на 4 и получаем новое уравнение (5), тепловой эффект которого нам необходимо определить:



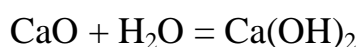
$$\Delta H_5 = \frac{3 \cdot \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}}{4} = \frac{3 \cdot (-571,68) - (-1530,28)}{4} = -46,19 \text{ кДж/моль}$$

Ответ:  $\Delta H = -46,19 \text{ кДж/моль}$ .

### Пример 2

Определить тепловой эффект реакции гашения извести и вычислить, сколько тепла выделяется при получении одной тонны гашеной извести.

**Решение:**



В справочнике находим значение  $\Delta H$  образования веществ:

$$\Delta H_{298}^0(\text{CaO}) = -635,5 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{Ca(OH)}_2) = -986,6 \text{ кДж/моль}.$$

Проводим вычисление по следствию закона Гесса:

$$\Delta H_{298,x.p.}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{Ca(OH)}_2) - \Delta H_{298}^0(\text{CaO}) - \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -986,6 - (-635,5) - (-285,3) = -65,8 \text{ кДж/моль}$$

Составляем пропорцию исходя из молярной массы  $M(\text{Ca(OH)}_2) = 74 \text{ г/моль}$ :

При получении  $74 \text{ г Ca(OH)}_2$  выделяется  $65,8 \text{ кДж}$

$$x = \frac{65,8 \cdot 10^6}{74} = 889189 \text{ кДж}$$

**Ответ:**  $\Delta H(x.p.) = -65,8 \text{ кДж}$ , для получения тонны  $\text{Ca(OH)}_2$  необходимо  $889189 \text{ кДж}$ .

## 2. Второй закон термодинамики и его приложения

Первый закон термодинамики применяется при расчетах энергетического баланса систем. Однако он не определяет, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс и какая наибольшая полезная работа совершается при этом. Ответы на указанные вопросы дает второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики даёт возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени.

Для изолированных систем второй закон термодинамики предлагает критерий — энтропия  $S$ , который характеризует возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых процессах.

1. *Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку  $T = const$ , то

$$\Delta S_{фп} = \frac{\Delta Q_{фп}}{T}$$

Плавление и испарение переводят систему из состояния с большим порядком расположения частиц в состояние с меньшим порядком  $S_{испар.} > S_{плав.}$

### Пример 1

Вычислить изменение энтропии при плавлении и испарении этилена, если  $t_{\text{пл}} = 103,9 \text{ К}$ ,  $\Delta Q_{\text{пл}} = 3363 \text{ Дж/моль}$ ,  $t_{\text{кип}} = 169,4 \text{ К}$ ,  $\Delta Q_{\text{исп}} = 13595,4 \text{ Дж/моль}$ .

**Решение:**

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{3363}{103,9} = 32,46 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{13595,4}{169,4} = 80,26 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

**Ответ:**  $\Delta S_{\text{пл}} = 32,46 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $\Delta S_{\text{исп}} = 80,26 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

2. Изменение энтропии в результате проведения химических реакций можно рассчитать зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ используя следствие закона Гесса.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum (vS_{298}^{\circ})_{\text{прод.р-ции}} - \sum (vS_{298}^{\circ})_{\text{исх.в-в}}.$$

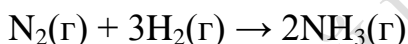
### Пример 2

Вычислить изменение энтропии образования аммиака при стандартных условиях:

$$\Delta S_{\text{N}_2}^{\circ} = 193 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \quad \Delta S_{\text{H}_2}^{\circ} = 131 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta S_{\text{NH}_3}^{\circ} = 193 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

**Решение:**



$$\Delta S = 2 \cdot 193 - (192 + 3 \cdot 131) = -199 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

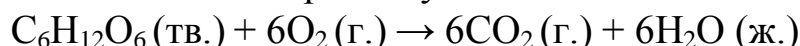
**Ответ:**  $\Delta S = -199 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Одна из наиболее важных и часто употребляемых на практике термодинамических функций – свободная энергия Гиббса  $\Delta G$ , ее называют также *свободной энтальпией*, изобарно-изотермическим или изобарным потенциалом.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

### Пример 3

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции окисления глюкозы по уравнению в стандартных условиях.



**Решение:**

Находим данные для  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$  в справочнике

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$\Delta H_{298}^{\circ}$	-1274,5	0	-393,5	-285,8



$\Delta S_{298}^{\circ}$	212,1	205	213,6	69,9
--------------------------	-------	-----	-------	------

$$\Delta H_{\text{xp}}^{\circ} = 6\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} + 6\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\circ} + 6\Delta H_{\text{O}_2}^{\circ}) =$$

$$= 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - (-1274,5) = -2801,3 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{\text{xp}}^{\circ} = 6\Delta S_{\text{CO}_2}^{\circ} + 6\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (\Delta S_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\circ} + 6\Delta S_{\text{O}_2}^{\circ}) = 6 \cdot 213,6 + 6 \cdot 69,9 -$$

$$-212,1 - 6 \cdot 205 = 258,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,2589 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G_{\text{xp}}^{\circ} = \Delta H_{\text{xp}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{xp}}^{\circ} = -2801,3 - 298 \cdot 0,2589 = -2879,5 \text{ кДж/моль.}$$

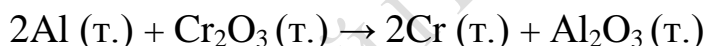
**Ответ:**  $\Delta G_{\text{xp}}^{\circ} = -2879,5 \text{ кДж/моль.}$

Большое отрицательное значение  $\Delta G_{\text{xp}}$  показывает, что окисление глюкозы – процесс самопроизвольный. Тогда как же она сохраняется на воздухе в течение длительного времени без признаков химических изменений? В этом проявляется ограниченность химической термодинамики, которая позволяет лишь получать сведения о возможном направлении реакции, но ничего не говорит относительно ее скорости.

#### **Пример 4**

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием.

**Решение:**



$$\Delta G_{\text{Cr}}^{\circ} = 0, \quad \Delta G_{\text{Al}}^{\text{cc}} = 0, \quad \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} = -1576 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\circ} = -1046,8 \text{ кДж/моль.}$$

Используем следствие закона Гесса:

$$\Delta G_{\text{xp}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2\Delta G_{\text{Cr}}^{\circ} - (2\Delta G_{\text{Al}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\circ}) = -1576,4 - (-1046,8) =$$

$$= -529,6 \text{ кДж/моль.}$$

**Ответ:**  $\Delta G_{\text{xp}}^{\circ} = -529,6 \text{ кДж/моль.}$

**Цель:** определить содержание кислоты в растворе по теплоте её нейтрализации

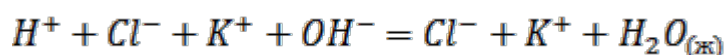
#### **Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра
2. Определить количество тепла, выделившегося при нейтрализации кислотой щелочи неизвестной концентрации и при разведении (смешивании) веществ

### 3. Определить теплоту разведения кислоты

#### Обоснование

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты:  $\Delta H = -55,9$  кДж/моль при 298К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов водорода  $H^+$  (точнее из ионов гидроксония –  $H_3O^+$ ) кислоты и ионов основания  $OH^-$  образуются молекулы воды:



В тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации, помимо теплоты нейтрализации входят теплоты разведения кислоты щелочью и щелочи кислотой.

#### Порядок выполнения работы

##### 1. Определить постоянную калориметра

Для этого стакан, в который налито  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения ( $KCl$  или  $NH_4Cl$ ). Проводят растворение соли. Графическим методом определяют изменение температуры при растворении соли и рассчитывают постоянную калориметра. Постоянная калориметра в данном случае будет равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментальной.

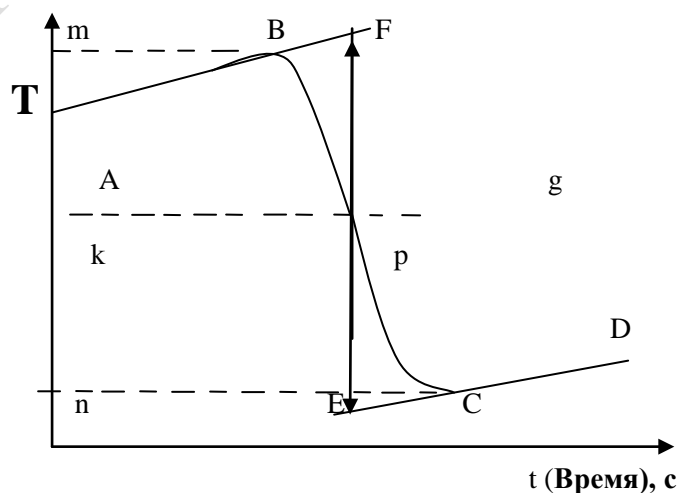


Рис.1 – График для определения действительного изменения температуры

### Пример определение постоянной калориметра

Определим молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Молярная масса  $\text{NH}_4\text{Cl}$  равна  $M=53,5$  г/моль.

Находим количество вещества  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $n=5/53,5=0,0935$  моль.

В 500 г воды растворили 0,0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, молярность раствора  $m=0,187$ .

В справочнике для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  даны интегральные теплоты растворения: при  $m=0,1$ ,  $\Delta H_m=15,1$  кДж/моль и при  $m=0,2$ ,  $\Delta H_m=15,19$  кДж/моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для  $m=0,187$ . Увеличение  $\Delta H_m$  при увеличении молярности на 0,1 составляет  $\Delta H_m=15,19-15,1=0,09$ . Тогда увеличение  $\Delta H_m$  на  $0,187-0,1=0,087$  равно  $0,09 \cdot 0,087/0,1=0,0783$ . Отсюда, интегральная теплота растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при образовании раствора с молярностью  $m=0,187$  равно  $\Delta H_m=15,1+0,0783=15,1783$  кДж/моль или в пересчете на массу растворенного вещества  $15,1783/53,5=284$  Дж/г.

При растворении 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  поглотилось  $Q=284 \cdot 5=1,42$  кДж теплоты.

$\Delta T=0,6$  (по графику).

Теплоёмкость раствора приблизительно равна теплоемкости воды, взятой в справочнике,  $C=4,18$  Дж  $\text{г}^{-1} \text{К}^{-1}$ .

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}}) \cdot C = -\frac{1420}{-0,6} - (500+5) \cdot 4,18 = 255,1$$

### 1. Определить теплоту нейтрализации кислоты

Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 0,15 М раствор щелочи  $\text{NaOH}$ . В стакан наливают 100  $\text{см}^3$  щелочи и устанавливают его калориметр. Нейтрализацию проводят раствором соляной кислоты неизвестной концентрации. В специальную пробирку наливают пипеткой 3  $\text{см}^3$  кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Затем в течение 7-10 минут фиксируют температуру «предварительного периода».

Определяют теплоту нейтрализации и разведения (смешения)  $Q_1$  приливая к большому объёму щелочи небольшой объём кислоты.

Определяют температуру разведения кислоты  $Q_2$ , вливая раствор кислоты (в таком же объёме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объёме, как щелочь.

Расчёт концентрации кислоты проводится пропорционально количеству выделившейся теплоты с учётом, что энтальпия нейтрализации сильной кислоты равна  $-55,9$  кДж/моль.

## Рекомендации по проведению расчётов и примеры расчётов теплоты растворения и теплоты нейтрализации

При проведении работы к большому объёму щелочи прибавляется небольшой объём кислоты, поэтому объём кислоты значительно увеличится и при расчётах необходимо учитывать теплоту её разведения.

$$\text{Тогда } Q_1 = Q + Q_2, \text{ ; и } Q = Q_1 - Q_2,$$

где  $Q$  – теплота нейтрализации;  
 $Q_1$  – теплота нейтрализации и разведения;  
 $Q_2$  – теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса нейтрализации, так и для процесса разведения, определяют графически.

Теплоту нейтрализации определяют по формуле:

$$Q = -(m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + K) \cdot \Delta T_1 + (m_2 \cdot C_2 + m_3 \cdot C_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где  $m_1, C_1$  – масса и теплоёмкость щелочи;  
 $m_2, C_2$  – масса и теплоёмкость кислоты;  
 $m_3, C_3$  – масса и теплоёмкость воды;  
 $\Delta T_1$  – разность температур при нейтрализации,  
 $\Delta T_2$  – разность температур при разведении,  
 $K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоёмкости воды, то формула расчёта теплоты нейтрализации примет вид:

$$Q = (m_1 \cdot C + m_2 \cdot C + K) \cdot (\Delta T_2 - \Delta T_1).$$

Тогда количество прореагировавшей кислоты рассчитывается пропорционально тепловому эффекту нейтрализации кислоты щелочью:  $n = \frac{q}{\Delta H}$ , а концентрация кислоты в данном случае равна:  $C_m = \frac{n}{V}$ .

Пример расчёта:

$$\begin{aligned} \Delta t_1 &= 0,62; \\ \Delta t_2 &= 0,13; \\ m_1 &= 105 \text{ г}; \\ m_2 &= 3,1 \text{ г}; \\ K &= 255,1; \\ V &= 3 \text{ мл}. \end{aligned}$$

$$Q = (105 \cdot 4,18 + 3,1 \cdot 418 + 255,1) \cdot (0,13 - 0,62) = -346,43 \text{ Дж} = -0,346 \text{ кДж}$$

$$n = -0,346 / (-55,9) = 0,0062 \text{ моль}$$

$$\text{Молярная концентрация раствора равна } C_m = 0,0062 / 0,003 = 2,06 \text{ моль/л}$$

Массы растворов щелочи и кислоты можно определить по их плотности ( $m = \rho V$ ). Для этого необходимо измерить плотности растворов.

## **Лабораторная работа № 2. Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций**

### **Опыт №1 Определение теплового эффекта взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде**

**Цель:** определить тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде

#### **Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра
2. Определить теплоту взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде при заданном количестве реактивов
3. Рассчитать тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнить с экспериментальными данными

#### **Приборы и реактивы**

1. Учебно – лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центальный контроллер или ПК; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой
2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объёмом 100 мл, мерные колбы объёмом 250 мл и 25 мл, пипетка объёмом 5 мл)
3. Стандартный раствор серной кислоты
4. Сухая соль перманганата калия
5. Сухая соль сульфита натрия

## 6. Дистиллированная вода

### **Обоснование работы**

Протекание любых физико-химических процессов сопровождается тепловыми эффектами: эндотермические процессы идут с поглощением тепла, а экзотермические – с выделением тепла. Большинство окислительно-восстановительных процессов являются экзотермическими (например: горение природного газа, угля и т. д., реакции в растворах с участием перманганатов, бихроматов, взаимодействия металлов с кислотами и т. д.). Именно на процессах окисления основаны часто используемые в промышленности методы получения тепловой и электрической энергии. Знание тепловых эффектов различных процессов чрезвычайно важно, так как дает информацию по управлению различными процессами, их эффективному использованию.

### **Порядок выполнения работы**

#### ***1. Определение постоянной калориметра***

В качестве калориметрической жидкости используется дистиллированная вода. Стаканчик в изотермической оболочке с 80 мл дистиллированной воды устанавливается в калориметр и закрывается крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляется специальная пробирка, с предварительно насыпанной измельченной солью KCl (2 г) с известной теплотой растворения.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью COM-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры).

Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт

«Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» 10 с.

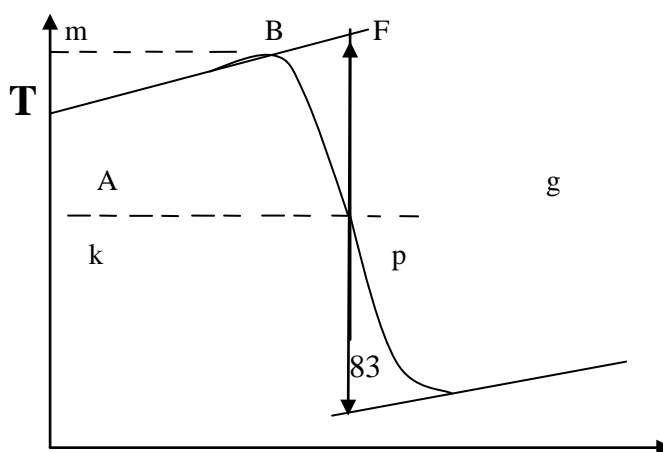
После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), в калориметр вводится соль с известной теплотой растворения, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода соли эксперимент заканчивают нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строятся две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода соли и после ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

Графическим методом определяется изменение температуры при растворении соли и рассчитывается постоянная калориметра. Постоянная калориметра в данном случае равна отклонению величины теплоты растворения теоретической для данного количества соли от экспериментального.



— n — — — — — E — — — C

t (Время), с

Рис.1 – График для определения действительного изменения температуры

### **Пример определения постоянной калориметра**

Определим молярную концентрацию раствора, образующегося при растворении 5 г KCl. Молярная масса  $M_{KCl} = 74,5$  г/моль.

Рассчитаем количество вещества KCl  $n = 5/74,5 = 0,0671$  моль.

В 150 г воды растворилось 0,0671 моль, а в 1 кг растворится 0,447 моль. Следовательно, молярность полученного раствора  $m = 0,447$  моль/кг.

Согласно данным из справочника интегральные теплоты растворения соли KCl для молярности раствора  $m = 0,4$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,50 кДж/моль, а для раствора молярностью  $m = 0,5$  моль/кг  $\Delta H_m$  составляет 17,43 кДж/моль. Методом линейной интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для раствора с молярностью  $m = 0,447$  моль/кг. Изменение  $\Delta H_m$  при увеличении молярности на 0,1 моль/кг составит  $17,43 - 17,50 = -0,07$  кДж/моль. Тогда изменение  $\Delta H_m$  на  $0,447 - 0,4 = -0,047$  моль/кг равно  $(-0,070 \cdot 0,047 / 0,1) = -0,0329$  кДж/моль.

Отсюда, интегральная теплота растворения KCl при образовании раствора с молярностью  $m = 0,447$  моль/кг равна  $17,50 - 0,0329 = 17,47$  кДж/моль или  $17,47/74,5 = 234,46$  Дж/г.

При растворении 5 г KCl поглотилось  $Q = 234,46 \cdot 5 = 1172,3$  Дж теплоты.

Определим постоянную калориметра с учётом, что теплоёмкость раствора приближённо равна теплоёмкости воды  $C_{уд} = 4,18$  Дж/г К, по формуле:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - c_{уд} \cdot (m_{воды} + m_{соли}) = \frac{1172,3}{1,74} - 4,18 \cdot (150 + 5) = 25,83 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

## **2 Определение теплоты взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде**

Взаимодействие перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде осуществляется по реакции, уравнение которой приведено ниже:



В ионном виде:





Для проведения представленной реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. К полученному раствору добавляют расчётное количество сухой соли перманганата калия из расчёта получения 250 мл кислого раствора перманганата калия с концентрацией 0,05 М. Полученный раствор используется в качестве калориметрической жидкости.

Раствор сульфита натрия готовят перед работой из расчёта получения 25 мл раствора с концентрацией 0,4 М растворением в дистиллированной воде расчётного количества сухой соли.

В стаканчик наливают 80 мл кислого раствора перманганата калия и устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 5 мл раствора сульфита натрия и устанавливают его в крышке калориметра.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры). Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор сульфита натрия в

калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода сульфита натрия заканчивают эксперимент нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые температуры раствора до ввода сульфита натрия и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции. Рассчитывают количество тепла, выделившееся при взаимодействии заданного количества реактивов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнивают с экспериментальными данными.

### ***Примечание***

При проведении работы к большому объёму раствора перманганата калия прибавляют небольшой объём раствора сульфита натрия, поэтому объём раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Для этого в стаканчик наливают 80 мл 0,1 М раствор серной кислоты, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 5 мл раствора сульфита натрия и устанавливают его в крышке калориметра. В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода». При вводе раствора сульфита натрия в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции. Рассчитывают количество тепла, выделившегося при разведении раствора сульфита натрия.

**Пример расчёта теплового эффекта взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде**

При проведении работы к большому объёму раствора перманганата калия прибавляют небольшой объём раствора сульфита натрия, поэтому объём раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2,$$

где  $Q$  – теплота химической реакции,  
 $Q_1$  – теплота химической реакции и разведения,  
 $Q_2$  – теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия, так и для процесса разведения, определяют графически (. Теплоту химических реакций определяют по формуле:

$$Q = -(m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + K) \cdot \Delta T_1 + (m_2 \cdot C_2 + m_3 \cdot C_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где  $m_1, C_1$  – масса и теплоёмкость кислого раствора перманганата калия,

$m_2, C_2$  – масса и теплоёмкость раствора сульфита натрия,

$m_3, C_3$  – масса и теплоёмкость раствора серной кислоты,

$\Delta T_1$  – разность температур при химической реакции,

$\Delta T_2$  – разность температур при разведении,

$K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости растворов перманганата калия, сульфита натрия и серной кислоты приблизительно равны теплоёмкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчёта теплоты химической реакции примет вид:

$$Q = (m_1 \cdot C + m_2 \cdot C + K) \cdot (\Delta T_2 - \Delta T_1).$$

Используя следствие закона Гесса:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при 25°C, Дж/моль,

$\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при температуре T, Дж/моль,

$\Delta C_p$  – разность молярных теплоёмкостей продуктов реакции и реагентов (с учётом коэффициентов перед формулами веществ) при проведении реакции при постоянном давлении, Дж/(моль К).

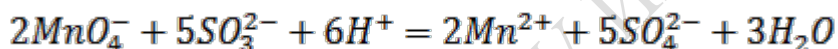
Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса, равен сумме энтальпий образования её продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде и сравнивают с экспериментальными данными.

Пусть теплоёмкость воды равна  $C = 4,18$  Дж/г·К, масса кислого раствора перманганата калия  $m_1 = 80$  г,  $\Delta T_1 = 1,78^\circ\text{C}$ , масса раствора сульфита натрия  $m_2 = 5$  г,  $\Delta T_2 = 0,04^\circ\text{C}$ , а постоянная калориметра  $K = 36,2$  Дж/К. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

$$Q = (80 \cdot 4,18 + 5 \cdot 4,18 + 36,2) \cdot (0,04 - 1,78) = -681,2 \text{ Дж.}$$

В реакции участвовало 5 мл 0,4 М раствора сульфита натрия, что составляет  $(5 \cdot 0,4) / 1000 = 0,002$  моль. При взаимодействии 0,002 моль сульфита натрия с избытком перманганата калия выделилось 681,2 Дж ( $\Delta H = -681,2$  Дж). При взаимодействии 5 моль сульфита натрия выделится  $(-681,2 \cdot 5) / 0,002 = -1703,05$  кДж.

Используя следствие закона Гесса, рассчитывается тепловой эффект реакции в растворе, значение энтальпии образования берут из справочника:



Значение изменения энтальпии процесса  $\Delta H$  взаимодействия сульфита натрия и перманганата калия в кислой среде, рассчитанное по справочным данным составляет  $\Delta H_{298}^\circ = -1587,36$  кДж.

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспериментальная}} - \Delta H_{\text{расчетная}}}{\Delta H_{\text{расчетная}}} \right| \cdot 100\% =$$

$$= \left| \frac{-1703,05 + 1587,36}{-1587,36} \right| \cdot 100 = 7,3\%.$$

### **Опыт №2 Определение теплового эффекта взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде**

**Цель:** определить тепловой эффект взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде

#### **Задачи работы**

1. Определить постоянную калориметра
2. Определить теплоту взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде при заданном количестве реактивов

3. Рассчитать тепловой эффект взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнить с экспериментальными данными

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер или ПК; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), изотермической оболочкой, крышкой, термодатчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (мерный цилиндр объёмом 100 мл, мерные колбы объёмом 250 мл и 25 мл, пипетка объёмом 5 мл)

3. Стандартный раствор серной кислоты

4. Сухая соль бихромата калия

5. Сухая соль сульфита натрия

6. Дистиллированная вода

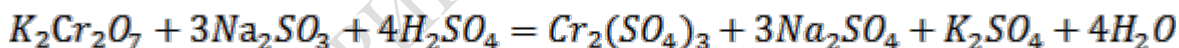
### **Порядок выполнения работы**

#### ***1. Определение постоянной калориметра.***

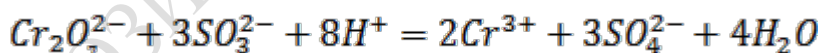
Определение постоянной калориметра проводят в соответствии с п. 1 опыта №1 данной лабораторной работы.

#### ***2. Определение теплоты взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде***

Взаимодействие бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде осуществляется по реакции, уравнение которой приведено ниже:



В ионном виде:



Для проведения представленной реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. К полученному раствору добавляют расчётное количество сухой соли бихромата калия из расчёта получения 250 мл кислого раствора бихромата калия с концентрацией 0,05 М. Полученный раствор используется в качестве калориметрической жидкости.

Раствор сульфита натрия готовят перед работой из расчёта получения 25 мл раствора с концентрацией 0,4 М растворением в дистиллированной воде расчётного количества сухой соли.

В стаканчик наливают 80 мл кислого раствора бихромата калия и устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 5 мл раствора сульфита натрия и устанавливают его в крышке калориметра.

Модуль «Термостат» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры). Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 с.

После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Через пять минут после начала записи данных (предварительный период), вводится раствор сульфита натрия в калориметр, проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании. Через 5 минут после ввода сульфита натрия заканчивают эксперимент нажатием кнопки «Стоп».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений полученные значения температуры исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными,

полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «1. Термодатчик»).

Для определения изменения температуры раствора в ходе эксперимента используется средство измерения «линия» и «линейка» на панели инструментов. Строится две линии, представляющие собой аппроксимационные прямые до ввода сульфита натрия и после его ввода. А затем измеряется изменение температуры в ходе эксперимента (по оси ординат).

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект химической реакции. Рассчитывают количество тепла, выделившегося при взаимодействии заданного количества реактивов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде по следствию из закона Гесса и сравнивают с экспериментальными данными.

### ***Примечание***

При проведении работы к большому объёму раствора бихромата калия прибавляют небольшой объём раствора сульфита натрия, поэтому объём раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Для этого в стаканчик 80 мл 0,1 М раствор серной кислоты, устанавливают в калориметр, вставив его предварительно в изотермическую оболочку, закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В специальное устройство наливают пипеткой 5 мл раствора сульфита натрия и устанавливают его в крышке калориметра. В течение 5 минут при перемешивании фиксируют температуру «предварительного периода». При вводе раствора сульфита натрия в калориметр проводится непрерывное измерение температуры внутри калориметра при постоянном перемешивании.

По полученным данным рассчитывают тепловой эффект разбавления. Рассчитывают количество тепла, выделившегося при разведении сульфита натрия.

### ***Пример расчёта теплового эффекта взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия в кислой среде.***

При проведении работы к большому объёму раствора бихромата калия прибавляют небольшой объём раствора сульфита натрия, поэтому объём раствора сульфита натрия значительно увеличивается и при расчётах необходимо учитывать теплоту разведения раствора сульфита натрия. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2 \cdot$$

где  $Q$  – теплота химической реакции,



$Q_1$  – теплота химической реакции и разведения,  
 $Q_2$  – теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса взаимодействия бихромата калия с сульфитом натрия, так и для процесса разведения, определяют графически. Теплоту химической реакции определяют по формуле:

$$Q = -(m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2 + K) \cdot \Delta T_1 + (m_2 \cdot C_2 + m_3 \cdot C_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где  $m_1, C_1$  – масса и теплоёмкость кислого раствора бихромата калия,  
 $m_2, C_2$  – масса и теплоёмкость раствора сульфита натрия,  
 $m_3, C_3$  – масса и теплоёмкость раствора серной кислоты,  
 $\Delta T_1$  – разность температур при химической реакции,  
 $\Delta T_2$  – разность температур при разведении,  
 $K$  – постоянная калориметра.

Если принять, что теплоёмкости растворов бихромата калия, сульфита натрия и серной кислоты приблизительно равны теплоёмкости воды (4,18 Дж/г К), то формула расчёта теплоты химической реакции примет вид:

$$Q = (m_1 \cdot C + m_2 \cdot C + K) \cdot (\Delta T_2 - \Delta T_1).$$

Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса, равен сумме энтальпий образования ее продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов. Рассчитывают тепловой эффект взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде и сравнивают с экспериментальными данными.

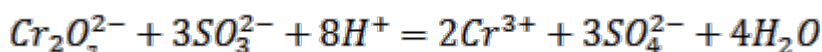
Пусть теплоёмкость воды равна  $C = 4,18$  Дж/г К, масса кислого раствора перманганата калия  $m_1 = 80$  г,  $\Delta T_1 = 1,72^\circ\text{C}$ , масса раствора сульфита натрия  $m_2 = 5$  г,  $\Delta T_2 = 0,04^\circ\text{C}$ , а постоянная калориметра  $K = 36,2$  Дж/К. Тогда тепловой эффект рассчитывают по формуле:

$$Q = (80 \cdot 4,18 + 5 \cdot 4,18 + 36,2) \cdot (0,04 - 1,72) = -657,7 \text{ Дж}$$

В реакции участвовало 5 мл 0,4 М раствора сульфита натрия, что составляет  $(5 \cdot 0,4) / 1000 = 0,002$  моль. При взаимодействии 0,002 моль сульфита натрия с избытком бихромата калия выделилось 657,7 Дж ( $\Delta H = -681,2$  Дж), а при взаимодействии 3 моль сульфита натрия выделится  $(657,7 \cdot 3) / 0,002 = 998,59$  Кдж.

Используя следствие закона Гесса, рассчитывается тепловой эффект реакции в растворе, значение энтальпии образования берут из справочника:





Значение изменения энтальпии процесса  $\Delta H$  взаимодействия сульфита натрия и бихромата калия в кислой среде составляет  $\Delta H^0 = -937,32 \text{ кДж}$ .

$$\delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{экспериментальная}} - \Delta H_{\text{расчетная}}}{\Delta H_{\text{расчетная}}} \right| \cdot 100\% =$$

$$\left| \frac{-998,59 + 937,32}{-937,32} \right| \cdot 100 = 7,3\%$$

### Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

#### 1. Молекулярность и порядок реакции

*Молекулярность* реакции определяется числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.

*Порядок реакции* – это число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении ЗДМ для скорости реакции (напомнить ЗДМ):



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Общий порядок химической реакции **a+b**.

Период полураспада  $t_{1/2}$  – время, в течение которого концентрация исходных веществ уменьшается вдвое.

#### Пример 1

В реакции 2-го порядка  $A + B \rightarrow D$  начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  равны, соответственно,  $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $3,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Скорость реакции равна  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при концентрации вещества  $A = 1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при концентрации  $B = 1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

#### Решение:

По закону действующих масс, в любой момент времени скорость реакции равна:

$$v = k \cdot C(A) \cdot C(B)$$

К моменту времени, когда  $C(A) = 1,5$  моль·л<sup>-1</sup>, прореагировало по 0,5 моль·л<sup>-1</sup> веществ  $A$  и  $B$ , поэтому

$$C(B) = 3 - 0,5 = 2,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Константа скорости равна

$$k = \frac{v}{C(A) \cdot C(B)} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 2,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

К моменту времени, когда  $CB = 1,5$  моль·л<sup>-1</sup>, прореагировало по 1,5 моль·л<sup>-1</sup> веществ  $A$  и  $B$ , поэтому

$$C(A) = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Скорость реакции равна:

$$v = k \cdot C(A) \cdot C(B) = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

**Ответ:**  $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $v = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Пример 2

Для реакции изомеризации  $NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$  установлена следующая зависимость времени полупревращения от начальной концентрации  $NH_4CNO$  дана в таблице:

$C_0(NH_4CNO),$ моль·л <sup>-1</sup>	0,05	0,10	0,20
$\tau_{1/2},$ час	37	19	9,5

Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

**Решение:**

Из данных видно, что величина  $\tau_{1/2}$  обратно пропорциональна начальной концентрации  $NH_4CNO$ . Значит, это реакция 2-го порядка. Константа скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_0}$$

Для трёх опытов получим следующие значения  $k$ :

$$k = \frac{1}{37 \cdot 0,05} = 0,541 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{19 \cdot 0,1} = 0,5260 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{9,5 \cdot 0,20} = 0,526 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1};$$

Среднее значение константы скорости реакции:

$$k = 0,531 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}.$$

**Ответ:** реакция 2-го порядка,  $k = 0,531 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ .

### Пример 3

В необратимой реакции первого порядка при температуре 400 К распалось 60% диметилкетона за 24 секунды, а при температуре 420 К для достижения такой же степени превращения диметилкетона потребовалось 5,4 секунды. Вычислите константу скорости распада диметилкетона.

#### Решение:

Константа скорости реакции 1-го порядка

$$k = t^{-1} \frac{\ln C_0}{C_0 - C},$$

где  $C_0$  – начальная концентрация исходного вещества,

$C$  – количество прореагировавшего вещества в единице объема.

При одинаковых степенях превращения в реакции 1-го порядка значение  $\frac{C_0}{C_0 - x}$  постоянно, отношения констант скорости при разных температурах обратно пропорционально времени:

$$\frac{k_{420\text{K}}}{k_{400\text{K}}} = \frac{t_{400\text{K}}}{t_{420\text{K}}} = \frac{24}{5,4}$$

$$k = 4,44$$

**Ответ:**  $k = 4,44$ .

**Цель:** определить порядок реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

### Задачи работы

1. Получить зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции
2. Определить порядок реакции

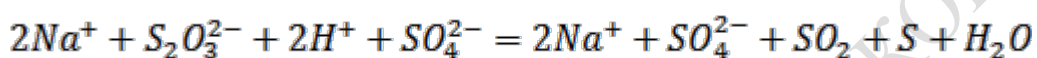
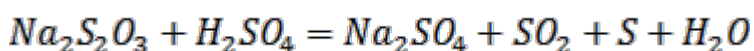
### Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), крышкой, термодатчиком, кондуктометрическим датчиком и мешалкой

2. Лабораторная посуда (стаканчик объёмом 250 мл, мерный цилиндр объёмом 100 мл, мерные колбы объёмом 250 мл и 25 мл, пипетка объёмом 5 мл)
3. Стандартный раствор серной кислоты
4. Сухая соль тиосульфата натрия
5. Дистиллированная вода

### Обоснование работы

Процесс взаимодействия тиосульфата натрия с кислотой проходит по реакции, уравнение которой записано ниже:



Как видно из представленного ионно-молекулярного уравнения, при протекании реакции происходит уменьшение числа образующихся ионов, и, как следствие этого, в течение реакции общая электропроводность раствора уменьшается. В связи с этим возможно определение кинетических характеристик по изменению электропроводности.

Кинетическое уравнение реакции можно записать в виде:

$$v = kc_{Na_2S_2O_3}^{n1} c_{H_2SO_4}^{n2}$$

Оценку порядка реакции  $n$  можно провести в предположении о нулевом, первом или втором порядке реакции, для этого необходимо построить графики: « $Y - \tau$ » (для нулевого порядка), « $lgY - \tau$ » (для первого порядка), « $1/Y - \tau$ » (для второго порядка)

$$\text{где } Y = \lambda - \lambda_{const},$$

$\lambda$  – текущая электропроводность раствора,

$\lambda_{const}$  – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после протекания реакции,

$\tau$  – время протекания реакции.

Из графических зависимостей определяют порядок реакции. Критерием выбора в данном случае является наибольшее соответствие линейной зависимости в соответствующих координатах.

### Порядок выполнения работы

Для проведения реакции готовят стандартный раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 М. Методом разбавления готовят раствор серной кислоты с концентрацией 0,005 М из расчёта получения 250 мл раствора. Полученный раствор используется в качестве рабочего. Раствор тиосульфата натрия готовят перед работой из расчёта получения 25 мл

раствора с концентрацией 0,25 М, растворением в дистиллированной воде расчётного количества сухой соли.

Термостат наполняют дистиллированной водой, устанавливают стаканчик с 50 мл 0,005М раствора серной кислоты. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня раствора серной кислоты в стаканчике. Термостат закрывают крышкой и устанавливают кондуктометрический датчик для измерения электропроводности и термодатчик таким образом, чтобы их рабочая поверхность была ниже уровня раствора серной кислоты на 0,5-1,0 см. В стаканчик опускают магнитную мешалку.

Модуль «Термостат» подключается с помощью специального соединительного шнура к центральному контроллеру, контроллер соединяется с компьютером с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 и 6 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры и электропроводности раствора).

Для работы кондуктометрического датчика включается источник переменного напряжения на вкладке «Исполнительные устройства». Для перемешивания раствора во время титрования включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания.

Стакан с реакционным раствором необходимо термостатировать, для этого термостат включают на поддержание требуемой температуры. Для этого нажимают на кнопку напротив слова «Термостат» и записывают необходимое значение температуры.

В ходе работы необходимо периодически измерять проводимость раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 10 с.

Далее в специальное устройство наливают пипеткой 1,5 мл 0,25 М раствор тиосульфата натрия и устанавливают его в крышке. Ввод раствора

тиосульфата натрия в раствор серной кислоты проводят при постоянном перемешивании.

Далее выключают перемешивание и начинают измерение электропроводности (нажатием кнопки «Измерение»). После нажатия кнопки «Измерение» начинается запись данных в банк. Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Проводят измерение электропроводности до тех пор, пока ее значение не станет постоянным. При построении графиков необходимо учитывать это значение, отнимая его от экспериментальных значений электропроводности.

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения эксперимента полученные значения электропроводности исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – «6. Проводимость»).

Далее все точки значения проводимости передаются на результирующий график.

### ***Пример определения взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой***

В стаканчик с 50 мл 0,005 М раствором серной кислоты добавляют 1,5 мл 0,25 М раствор тиосульфата натрия при перемешивании. Выключают перемешивание и начинают измерение электропроводности каждые 10 с в течение 8 минут (48 точек).

Значения электропроводности изменялось до постоянного значения 3,48 мСм. По полученным данным построены графики зависимости: « $Y - \tau$ » (для нулевого порядка), « $\lg Y - \tau$ » (для первого порядка), « $\frac{1}{Y} - \tau$ » (для второго порядка)

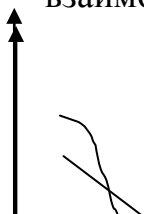
где  $Y = \lambda - 3,48$ ,

$\lambda$  – текущая электропроводности раствора,

3,48 – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после проведения реакции,

$\tau$  – время протекания реакции.

Из графиков определяется порядок реакции. В данном случае график в координатах « $\lg Y - \tau$ » показывает наилучшее соответствие линейной зависимости. Поэтому делается вывод о том, что порядок реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой первый.



Y

$\tau$  (Время), с

Рис.1  
протекания реакции в координатах «Y –  $\tau$ ».

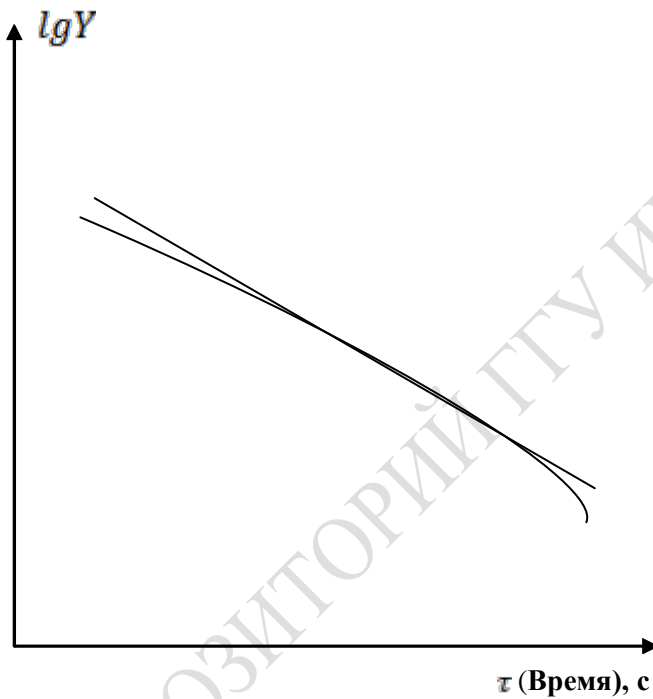
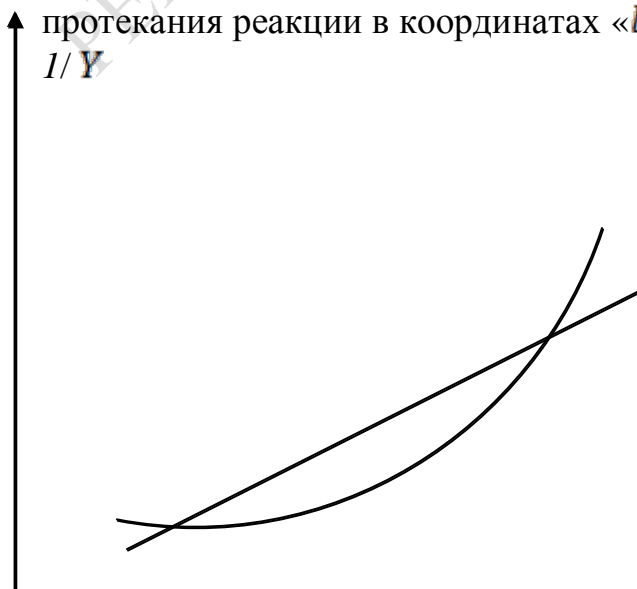


Рис.2 – Зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции в координатах « $lgY - \tau$ ».



$\tau$  (Время), с

Рис.3  
протекания реакции в координатах « $I/Y - \tau$ ».

Зависимость

### Лабораторная работа № 4. Изучение взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (определение порядка реакции)

**Цель:** определить порядок реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой

#### Задачи работы

1. Получить зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции
2. Определить порядок реакции

#### Приборы и реактивы

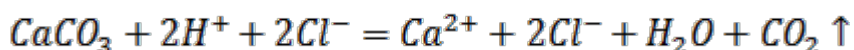
1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контролер или ПК; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), крышкой, термодатчиком, кондуктометрическим датчиком и мешалкой.
2. Лабораторная посуда (стаканчик объёмом 250 мл, мерный цилиндр объёмом 250 мл и 25 мл, пипетка объёмом 5 мл).
3. Стандартный раствор соляной кислоты.
4. Сухой порошок мрамора.
5. Дистиллированная вода.

#### Обоснование работы

Взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой проходит по реакции, уравнение которой записано ниже:







Как видно из представленного ионно-молекулярного уравнения при протекании реакции происходит уменьшение числа образующихся ионов, и как следствие этого, при протекании реакции общая электропроводность раствора уменьшается. В связи с этим возможно определение кинетических характеристик по изменению электропроводности.

Так как реакция является гетерогенной – взаимодействие между твёрдым карбонатом и раствором кислоты, то реакция проходит только на поверхности границы раздела фаз. Поэтому скорость реакции определяется удельной поверхностью твёрдого тела (дисперсностью порошка). Кинетическое уравнение гетерогенной реакции можно записать в виде:

$$v = kc_{\text{HCl}}^n$$

Оценку порядка реакции  $n$  можно провести в предположении о нулевом, первом или втором порядках реакции, причём необходимо построить графики зависимости в координатах: « $Y - \tau$ » (для нулевого порядка), « $\lg Y - \tau$ » (для первого порядка), « $1/Y - \tau$ » (для второго порядка)

где  $Y = \lambda - \lambda_{\text{const}}$ ,

$\lambda$  – текущая электропроводность раствора;

$\lambda_{\text{const}}$  – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после проведения реакции;

$\tau$  – время протекания реакции.

Из графической зависимости определяют порядок реакции. Критерием выбора в данном случае является наилучшее соответствие линейной зависимости в соответствующих координатах.

### Порядок выполнения работы

Для проведения представленной реакции готовят стандартный раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Методом разбавления готовят раствор соляной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л из расчёта получения 250 мл раствора. Полученный раствор используется в качестве рабочего.

Массу порошка мрамора заранее взвешивают с точностью 0,01 г.

Термостат наполняют дистиллированной водой, и устанавливают стаканчик с 50 мл 0,005 моль/л раствора соляной кислоты. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня раствора соляной кислоты в стаканчике. Термостат закрывают крышкой и устанавливают кондуктометрический датчик для измерения электропроводности и термодатчик таким образом, чтобы их рабочая поверхность была ниже

уровня раствора соляной кислоты на 0,5 – 1 см. В стаканчик опускают магнитную мешалку.

Модуль «Термостат» подключается с помощью специального соединительного шнура к центральному контроллеру. Контроллер соединяется с компьютером с помощью СОМ – порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 и 6 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры и электропроводности раствора).

Для работы кондуктометрического датчика включается источник переменного напряжения на вкладке «Исполнительные устройства». Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка и устанавливается необходимая скорость перемешивания. Стакан с реакционным раствором необходимо термостатировать. Для этого термостат включают на поддержание требуемой температуры для этого нажимают на кнопку напротив слова «Термостат» и записывают необходимое значение температуры.

В ходе работы периодически измеряется температура раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 20 с.

Далее обеспечивают постоянное перемешивание раствора в стаканчике и, когда температура в нём установится с точностью до одного градуса, проводят реакцию.

В специальное устройство засыпают 0,2 грамма порошка мрамора и устанавливают его в крышке. Ввод порошка мрамора в раствор соляной кислоты проводят при постоянном перемешивании. Не выключая перемешивание, начинают измерение электропроводности. После нажатия кнопки «Измерение» начнётся запись данных в банк, появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Эксперимент необходимо проводить до тех пор, пока значение электропроводности не

станет постоянным. При построении графиков необходимо учитывать это значение, отнимая его от экспериментальных значений электропроводности.

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения. По окончании проведения измерения, полученные значения электропроводности исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значение варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (x) «Время» а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае – 6.Проводимость)

Результаты эксперимента передаются на результирующий график.

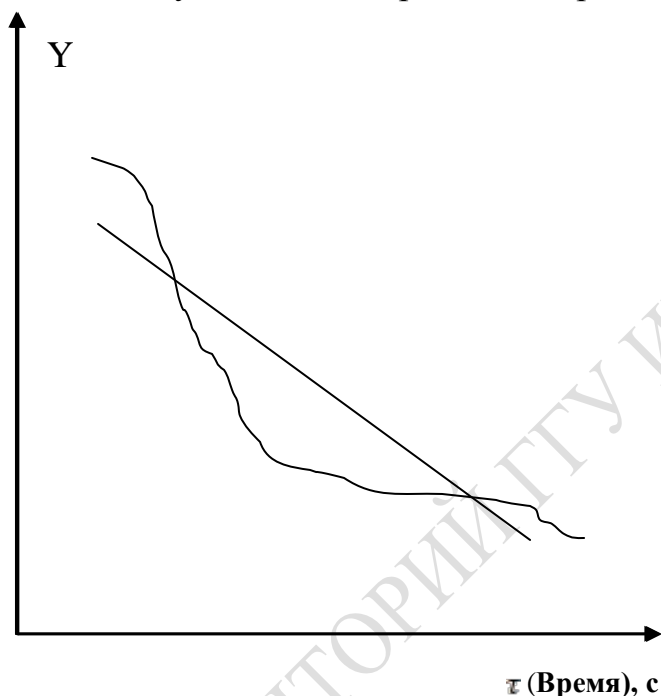
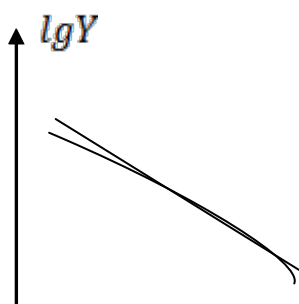


Рис.1  
протекания реакции в координатах «Y – τ».

– Зави

**Пример определения порядка реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой**

В стаканчик с 50 мл 0,005М раствора соляной кислоты добавляют 0,1 г порошка мрамора при перемешивании. При включенном перемешивании начинают измерение электропроводности каждые 20 с в течение 30 минут (90 точек).



$\tau$  (Время), с

Рис.2  
реакции в координатах « $\lg Y - \tau$ ».

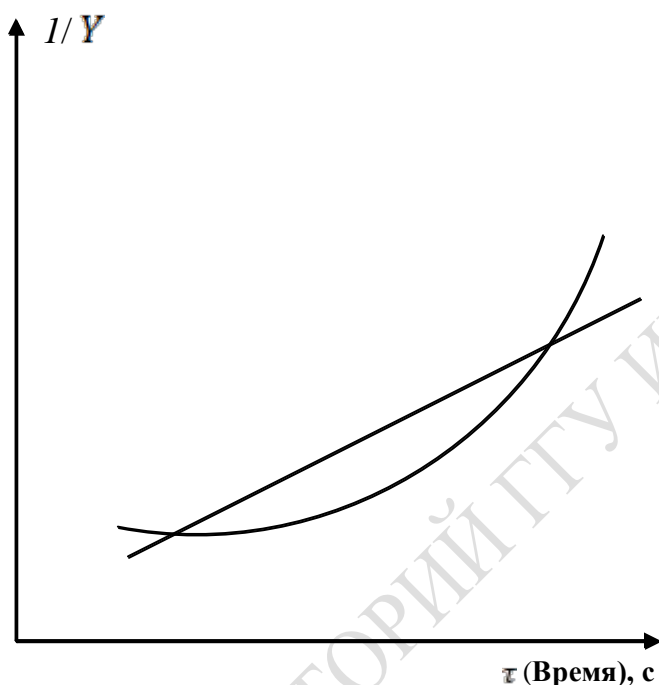


Рис.3  
протекания реакции в координатах « $1/Y - \tau$ ».

Значение электропроводности изменялось до постоянного значения – 0,96 мСм. По полученным данным были построены графики зависимости « $Y - \tau$ » в координатах: « $Y - \tau$ » (для нулевого порядка), « $\lg Y - \tau$ » (для первого порядка), « $1/Y - \tau$ » (для второго порядка)

где  $Y = \lambda - 0,96$ ,

$\lambda$  – текущая электропроводности раствора, мСм;

0,96 – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после проведения реакции, мСм,

$\tau$  – время протекания реакции, с.

Из графической зависимости определяется порядок реакции. В данном случае график зависимости в координатах « $\lg Y - \tau$ » показывает наилучшее соответствие линейной зависимости. Поэтому делается вывод о том, что порядок реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой первый.

## Лабораторная работа № 5. Исследование электрохимических потенциалов между различными металлами

### 1. Применение уравнения Нернста

В общем случае для цепи, где число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на электродах, различно ( $z_1 \neq z_2$ )  $(-) \text{Me}_1 | \text{Me}_1^{z_1^+} (a_1) || \text{Me}_2^{z_2^+} (a_2) | \text{Me}_2 (+)$ ,

уравнение ЭДС будет иметь вид:

$$E = E^0 + b \cdot \lg \left( \frac{a_2^{\frac{1}{z_2}}}{a_1^{\frac{1}{z_1}}} \right),$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — активности потенциалопределяющих ионов в растворе левого и правого электродов,

$$b = 2,303 (RT/F).$$

Это основное уравнение ЭДС гальванического элемента составленного из двух металлических электродов, его часто называют уравнением Нернста для определения ЭДС гальванического элемента.

ЭДС элемента ( $E$ ) рассчитывается как разность величины потенциала катода и величины потенциал анода.

$$E = \varphi_2 - \varphi_1.$$

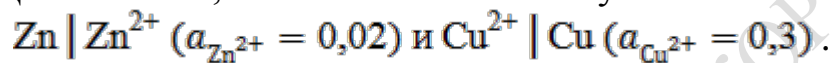
Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе дается уравнением электродного потенциала Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{z^+} | \text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{z^+} | \text{Me}} + \frac{b}{z} \cdot \lg a_{\text{Me}^{z^+}},$$

где  $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{z^+} | \text{Me}}$  стандартный электродный потенциал металла.

### Пример 1

По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитать ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:



**Решение:** Рассчитаем ЭДС по уравнению

$$E = \varphi_2 - \varphi_1,$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Упростим выражение подставив известные величины:

$$\frac{2,303RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500} = 0,059 \text{ В.}$$

Значение стандартных электродных потенциалов находим в справочнике:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,763 \text{ В.}$$

Так как медный полуэлемент более электроположителен, то

$$E = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}};$$

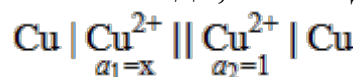
$$E = 0,337 - (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02};$$

$$E = 1,135 \text{ В.}$$

**Ответ:**  $E = 1,135 \text{ В.}$

### Пример 2

Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи



при  $T = 298 \text{ К}$  равна  $0,08885 \text{ В}$ .

**Решение:** ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_2 - \varphi_1 = \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg a_2 \right) - \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg a_1 \right) =$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{8,314 \cdot 2,303 \cdot 298}{2 \cdot 96\,500} \lg \frac{1}{x} = -\frac{0,059}{2} \lg x = 0,0885,$$

откуда  $x = 0,0013$  моль/л.

**Ответ:**  $a_1 = 0,0013$  моль/л.

### Пример 3

При  $T = 298$  К электродный потенциал электрода  $\text{Cu}^{2+}_{a_2=0,005} | \text{Cu}$  равен  $0,2712$  В. Определить стандартный потенциал медного электрода.

**Решение:**

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

откуда

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = E + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96\,500} \lg 0,005 = 0,27 - \frac{0,059}{2} \lg 0,005 =$$

$$= 0,3096 \text{ В.}$$

**Ответ:**  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,3096$  В.

### Пример 4

Определить pH раствора, если  $T = 298$  К, ЭДС элемента



равна  $0,15$  В. Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода  $0,6994$  В, каломельного  $0,3369$  В.

**Решение:**

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{хинг}}^{\circ} - \varphi_{\text{кал}}^{\circ} = \left( \varphi_{\text{хинг}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кал}}^{\circ} \right);$$

$$\frac{2,303RT}{F} = 0,059,$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хинг}}^{\circ} - \varphi_{\text{кал}}^{\circ} - E_{\text{цепи}}}{0,059} = \frac{0,6994 - 0,3369 - 0,15}{0,059} = 3,60.$$

**Ответ:**  $\text{pH} = 3,60$ .

### Пример 5

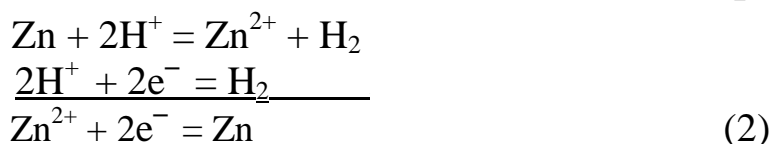
Для реакции  $\text{Zn} + 2\text{HCl}_{(\text{р-р})} = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_{2(\text{р-р})}$  установить

направление реакции в стандартных условиях по данным о стандартных электродных потенциалах и дать схему соответствующего электрохимического элемента.

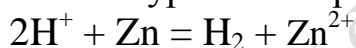
**Решение:** Записываем уравнение одной из предполагаемых электродных реакций



и вычитаем его из общего уравнения, записанного в ионной форме:



Стандартные электродные потенциалы электродных реакций (1) и (2) находим в справочнике:  $\varphi_1^{\circ} = 0$ ;  $\varphi_2^{\circ} = -0,763 \text{ В}$ . Так как  $\varphi_1^{\circ} > \varphi_2^{\circ}$ , то, из уравнения реакции (1) вычитаем уравнение реакции (2) и получаем:



Записываем схему элемента согласно значениям электродных потенциалов:



**Ответ:** схема электрохимического элемента  
 $\text{Pt, Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{HCl} \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}.$

**Цель работы:** провести исследование электрохимических потенциалов между металлами: цинк, алюминий, медь, железо, серебро

### Задачи

1. Составить медно-цинковый гальванический элемент
2. Провести измерение ЭДС элемента при различных концентрациях растворов ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$

### Приборы и реактивы

1. Общелабораторный комплекс; электрохимическая ячейка с электродами.
2. Водный раствор хлорида натрия  $\text{NaCl}$ .

### Обоснование

Если какую либо металлическую пластинку (в дальнейшем будем называть её электродом) поместить в раствор соли металла электрода, то может начаться переход ионов металла из раствора на электрод, или



обратный переход ионов металла в раствор. Однако скорости этих переходов могут быть разными, то есть будет преобладать переход ионов металла из раствора на электрод, либо переход атомов металла в виде ионов в раствор. Преобладающий переход ионов металла в том или ином направлении будет иметь место до тех пор, пока энергии ионов металла в растворе и на электроде не станут равными. В этом случае скорости прямого и обратного переходов ионов будут равны.

Процесс перехода атомов металла электрода в раствор связан с потерей электронов и образованием положительно заряженных ионов:



т. е. происходит процесс окисления ( $z$  – число теряемых электронов).

Обратный процесс, т. е. присоединение электронов – это процесс восстановления:



При равенстве скоростей прямого и обратного процессов состояние электрода и раствора не изменяется. Такое состояние называется равновесным состоянием.

В состоянии равновесия могут иметь место следующие случаи.

1. Когда часть атомов металла перейдет в раствор в виде положительно заряженных ионов, на электроде останутся избыточные электроны и электрод зарядится отрицательно по отношению к раствору. При этом электрод приобретает определённый отрицательный заряд, а концентрация ионов металла у поверхности электрода будет иметь определённое, равновесное значение. В результате действия электростатических сил к поверхности пластинки притягиваются положительно заряженные ионы металла. Таким образом, у поверхности отрицательно заряженного электрода возникает слой из положительно заряженных ионов, то есть на границе раздела фаз металл-раствор образуется, так называемый **двойной электрический слой**: заряженная поверхность электрода вместе с прилегающим к электроду противоположно заряженным слоем раствора. Каждому из этих слоёв соответствует свой потенциал. Эти потенциалы называются **внутренними потенциалами** и обозначаются  $\phi_i$ , где индекс указывает, к какой фазе относится потенциал.

В результате, на границе раздела фаз металл-раствор, возникает разность потенциалов (скачек потенциала), называемая **гальваническим потенциалом**:

$$\Delta_B^{\alpha} \phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta}$$

Например, при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата цинка определённой концентрации часть атомов цинка в виде ионов перейдет в раствор. Цинковый электрод заряжается отрицательно и к нему

притягиваются положительно заряженные ионы цинка из раствора. В результате образуется двойной электрический слой, которому соответствует гальвани – потенциал:

$$\Delta_{p-pZnSO_4}^{Zn} \varphi = \varphi^{Zn} - \varphi^{p-p}$$

Внутренним потенциалом  $\varphi_i$  называется работа переноса единичного отрицательного, воображаемого заряда из бесконечно удаленной точки А, находящейся в вакууме, в точку В, находящуюся внутри проводящей фазы  $i$ .

2. Если ионы металла в процессе восстановления частично перешли из раствора на электрод, то электрод зарядится положительно по отношению к раствору и притянет к своей поверхности отрицательно заряженные ионы из раствора. Таким образом, на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой, каждой из фаз соответствует свой внутренний потенциал и, следовательно, – своя разность потенциалов, свой скачек потенциала (гальвани-потенциал).

3. Скачек потенциала может возникнуть на границе раздела электрод – раствор и в случае, если ионы материала электрода в растворе отсутствуют, т. е. когда электрод в данной среде является инертным. Например, часто используемыми инертными электродами являются платина и графит. Роль инертных электродов в возникновении скачка потенциала сводится к приему или отдаче электронов, участвующих в электронной реакции.

Скачек электрического потенциала (гальвани-потенциала) между электродом, на котором происходит окислительно–восстановительная реакция, и раствором, устанавливающийся при равенстве скоростей прямой и обратной реакций, называется равновесным потенциалом электрода (электродным потенциалом).

Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы электрода и электролита, от концентрации электролита и от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Нернста. Для обратимой электродной реакции



уравнение Нернста будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура,

$F$  – число Фарадея,

$z$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции,

$\alpha_{Ox}$  – активность окисленной формы вещества,

$\alpha_{Red}$  – активность восстановленной формы вещества,

$\Delta\varphi$  – электродный потенциал,

$\Delta\varphi^\circ$  – стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал равен электродному потенциалу при  $\alpha_{Ox} = \alpha_{Red} = 1$ .

### Порядок проведения работ

В стаканчик на 100 мл наливается 40-50 мл 0,1 М раствора хлорида натрия **NaCl**, в него погружается медный электрод. Во второй стаканчик с раствором **NaCl** погружается алюминиевый электрод. Растворы соединяются солевым мостиком. Анод (**Al**) подключается к разъёму отрицательного входа общелабораторного модуля, а катод (**Cu**) – к положительному.

Модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «обратная стрелка».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал между измерениями «Инт: 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш цифровой клавиатуры. Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и после нажатия клавиши «>», изменить выбранное значение. После установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «обратная стрелка». Данные автоматически записываются в первый банк данных (устанавливается «N эксп.: 1»).

Для начала измерений нажимается клавиша «обратная стрелка», при наведённой на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼»). Через 5 с после нажатия клавиши «Пуск» модуль сохранит измеренное значение ЭДС составленного гальванического элемента.

Далее проводится опыт аналогичный предыдущему, но с другой парой электродов (**Cu – Fe**, **Cu – Zn**, **Fe – Al**, **Al – Zn**, **Al – Ag**, **Ag – Cu** и т. д.)

Для просмотра данных эксперимента необходимо нажатием клавиши «5» выбрать окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.:1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «обратная стрелка» номер точки будет изменяться.

На основе измеренных значений ЭДС делается вывод об активности металлов и их склонности к коррозии.

### Лабораторная работа № 6. Проверка уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента

**Цель:** провести проверку уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента

### Задачи

1. Составить медно-цинковый гальванический элемент
2. Провести измерение ЭДС элемента при различных концентрациях растворов ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  и сравнить полученные результаты с рассчитанными значениями ЭДС

### Приборы и реактивы

1. Общелабораторный комплекс; электрохимическая ячейка с электродами медным и цинковым; термодатчик
2. Водный раствор солей  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$
3. Солевой мостик

### Обоснование

Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы электрода и электролита, от концентрации электролита и от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Нернста. Для обратимой электродной реакции



уравнение Нернста будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура,

$F$  – число Фарадея,

$z$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции,

$\alpha_{Ox}$  – активность окисленной формы вещества,

$\alpha_{Red}$  – активность восстановленной формы вещества,

$\Delta\varphi$  – электродный потенциал

$\Delta\varphi^\circ$  – стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал равен электродному потенциалу при  $\alpha_{Ox} = \alpha_{Red} = 1$ .

Комбинация констант  $RT/F$  имеет размерность напряжения. Общепринято обозначать её как  $b_0$ . Часто уравнение Нернста записывается через десятичные логарифмы. Переход к десятичным логарифмам осуществляется путём умножения  $b_0$  на  $\ln 10 = 2,3$  (это произведение обозначается как  $b$ ). При 298 К значение  $b^0$  и  $b$  соответственно равны:

$$b^0 = \frac{RT}{F} = 0,02569 \text{ В}, \quad b = \frac{RT \ln 10}{F} = 0.05916 \text{ В}.$$

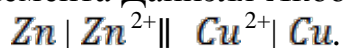
При записи уравнения Нернста для разных случаев необходимо соблюдать несколько правил, связанных с применением уравнения для различных типов растворов и выбором стандартного состояния для чистых компонентов и растворителя:

1) активности чистых компонентов, образующих отдельную фазу постоянного состава, (как правило, это твёрдые вещества) принимаются равными единице;

2) активность растворителя принимается равной единице.

Вместо активностей газообразных веществ в уравнение входят относительные парциальные давления этих газов над раствором. Давление проводится относительно стандартного ( $p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ), т. о. эта величина является безразмерной.

Вывод уравнения для расчёта ЭДС гальванического элемента рассмотрим на примере элемента Даниэля-Якоби:



На левом электроде протекает полуреакция:  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ , а на правом электроде:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ .

Разность полуреакций, протекающих на правом и левом электродах даёт суммарную (токообразующую) окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в элементе:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ .

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{b}{2} \lg \alpha_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{b}{2} \lg \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = E^\circ + \frac{b}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Таким образом, ЭДС данного элемента определяется активностью ионов меди и цинка, температурой растворов и стандартными электродными потенциалами  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ .

### Порядок проведения работы

Собирается гальванический элемент: в стаканчик на 50 мл наливается раствор 0,1 М сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ , в него погружается медный электрод. В другой стаканчик на 50 мл наливается раствор 0,1 М сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4$ , в раствор погружается цинковый электрод. Растворы соединяются солевым мостиком. Анод подключается к разъёму отрицательного входа общелабораторного модуля, а катод к положительному.

Модуль включается в сеть. Для входа в меню необходимо нажать любую клавишу. Затем выбирается тип эксперимента «Таймер» (нажатием клавиш «▲» и «▼»), выбор подтверждается нажатием клавиши «обратная стрелка».

После нажатия клавиши «2» появляется окно, в котором необходимо установить интервал между измерениями «Инт: 00:05». Изменение значения производится нажатием клавиш цифровой клавиатуры. Для этого необходимо навести рамку на численное значение параметра, и нажатием клавиши «обратная стрелка», изменить выбранное значение. После

установки значения выбор необходимо подтвердить нажатием клавиши «обратная стрелка». Данные автоматически записываются в первый банк данных (устанавливается «N эксп.:1»).

Для начала измерений нажимается клавиша «», при наведённой на слово «Пуск» рамке. Рамка наводится при помощи клавиш «▲» и «▼». Через 5 сек после нажатия клавиши «Пуск» модуль сохранит измеренное значение ЭДС составленного гальванического элемента.

Далее проводится опыт, аналогичный предыдущему, но с другими значениями концентраций растворов (1M  $\text{CuSO}_4$  и 0,1M  $\text{ZnSO}_4$ , 0,1M  $\text{CuSO}_4$  и 1M  $\text{ZnSO}_4$ ).

Для просмотра данных эксперимента необходимо нажатием клавиши «5» выбрать окно «Просмотр результатов». В этом окне выбирается номер эксперимента, например, «N эксп.: 1». Для просмотра точек измерений необходимо навести рамку на слово «N точки:», при нажатии клавиши «обратная стрелка» номер точки будет изменяться.

Измеренные значения ЭДС сравниваются с рассчитанными по уравнению Нернста, делается вывод о справедливости данного уравнения.

## **Лабораторная работа № 7. Определение адсорбционной емкости активированного угля при очистке воды от органических примесей**

### **1. Поверхностные явления**

*Сорбция* – это явление поглощения одним веществом других веществ.

*Абсорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество распространяется по всему объему поглотителя.

*Хемосорбция* – процесс, при котором поглощенное вещество химически взаимодействует с поглотителем.

*Адсорбция* – процесс, который происходит на поверхности раздела фаз и сопровождается концентрированием вещества на этой поверхности.

Адсорбция – процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение – свободная избыточная энергия  $E_S$  в поверхностном слое, отнесённая к  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела фаз:

$$E_S = \sigma \cdot S,$$

где  $E_S$  – свободная поверхностная энергия, эрг;

$\sigma$  – поверхностное натяжение, эрг/см<sup>2</sup>;

$S$  – поверхность раздела фаз, см<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  – это важнейшая константа, являющаяся следствием нескомпенсированности молекулярных сил на границе раздела



фаз характеризует поверхностное натяжение жидкости (в т. ч. воды). Выражается в эрг/см<sup>2</sup>, дин/см, Дж/м<sup>2</sup> или н/м.

## 2. Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем

*Диффузия* - самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Процесс диффузии необратим.

*Броуновское движение* проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно–теплового движения.

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина *среднего смещения (или сдвига)* частицы  $\bar{\Delta}$  за некоторый промежуток времени  $\tau$ .

Эйнштейном и Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $\tau$  равно:

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,

$\tau$  - время.

Коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r \cdot \pi \cdot N_A}$$

где  $\eta$  - вязкость среды,

$N_A$  – число Авогадро,

$r$  – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14.

*Осмоз* – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называют осмотическим давлением  $P$  или  $\pi$ .

$$P(\pi) = \frac{v}{N_A} R \cdot T = nkT,$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

где  $P(\pi)$  – осмотическое давление,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – температура, К,  
 $N_A$  – число Авогадро,  
 $v$  – частичная концентрация, т.е. число частиц в единице объема  
 $k$  – константа Больцмана.

*Седиментацией* называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

Скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна

$$v = \frac{2g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}$$

где  $g$  – ускорению свободного падения,

$\rho$  – плотность частиц,

$\rho_0$  – плотность среды,

$r$  – радиус частиц,

$\eta$  – вязкость среды.

*Электрокинетический потенциал* – разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного электрического слоя. Этот потенциал обозначается греческой буквой  $\zeta$  (дзетта) и потому называется дзетта-потенциалом ( $\zeta$ -потенциал).

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon} = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0},$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от формы коллоидно-дисперсных частиц (для сферических частиц  $K=6$ , цилиндрических –  $K=4$ ),

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды,

$E$  – градиент потенциала или напряженность поля,

$v$  – средняя скорость передвижения частиц под действием электрического поля,

$\pi$  – математическая величина, равная 3,14,

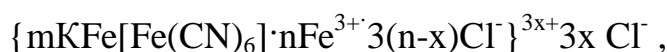
$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость вакуума,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ .

### 3. Строение мицелл коллоидных растворов

Структурная единица дисперсной фазы золя называется *мицеллой*:





где $mKFe[Fe(CN)_6]$	– агрегат,
$Fe^{3+}$	– потенциалопределяющие ионы (ПОИ),
$mKFe[Fe(CN)_6] \cdot nFe^{3+}$	– ядро,
$3(n-x)Cl^-$	– противоионы (ПРИ) адсорбционного слоя,
$3x Cl^-$	– противоионы (ПРИ) диффузного слоя.

К ядру мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – противоионы (ионы  $Cl^-$ ). Часть этих ионов, составляющая адсорбционный слой, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет коллоидную частицу. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Они образуют диффузный слой. Все вместе и является мицеллой, а ядро и адсорбционный слой составляет коллоидную частицу.

### Пример 1

Найти средний сдвиг  $\bar{\Delta}$  при броуновском движении шарообразных частиц табачного дыма радиусом  $r = 10^{-6}$  м при температуре 293 К за время 10 с. Вязкость воздуха  $\eta = 1,82 \cdot 10^{-5}$  Па·с.

#### Решение:

По уравнению Стокса – Энштейна находим коэффициент диффузии:

$$D = \frac{RT}{6 \cdot \eta \cdot r \cdot \pi \cdot N_A} = \frac{8,314 \cdot 293}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 3,142 \cdot 1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6}} = 11,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

По уравнению Эйнштейна – Смолуховского определяем средний сдвиг частиц

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\Delta t} = \sqrt{2 \cdot 11,8 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 1,536 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Ответ:  $\bar{\Delta} = 1,536 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$

### Пример 2

Найти скорость оседания космических частиц радиусом  $4 \cdot 10^{-5}$  м на поверхности Луны. Ускорение свободного падения на Луне  $g_L = 1,608 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ ; вязкость среды  $10^{-7}$  Па·с, плотность вещества частиц  $3000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

#### Решение:

Скорость оседания частиц находим по уравнению:

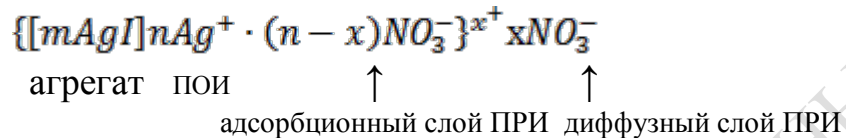
$$U = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot (4 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (3000 - 0) \cdot 1,608}{9 \cdot 10^{-7}} = 1,715 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ:  $U = 1,715 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$

### Пример 3

Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см<sup>3</sup> 0,025 н. KCl с 85 см<sup>3</sup> 0,005 н. AgNO<sub>3</sub>. Напишите формулу мицеллы полученного золя и укажите её структурные части.

*Решение.* Определим, какой из растворов взят в избытке: число мг-экв KCl 15·0,025 = 0,375 мг-экв, число мг-экв AgNO<sub>3</sub> 85·0,005 = 0,425 мг-экв. В растворе имеется избыток AgNO<sub>3</sub>. Формула мицеллы золя хлорида серебра будет:



#### *Пример 4*

Скорость движения коллоидных частиц в воде под действием электрического поля равна  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расстояние между электродами 0,2 м, разность потенциалов на электродах 200 В. Рассчитать электрокинетический потенциал коллоидной частицы, если вязкость воды при 25°С равна  $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а относительная диэлектрическая проницаемость воды 78,5.

*Решение:*

Находим напряженность электрического поля:

$$E = \frac{U}{L} = \frac{200}{0,2} = 1000 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1},$$

где  $U$  – разность потенциалов между электродами,  
 $L$  – расстояние между электродами.

Электрокинетический потенциал рассчитываем по формуле:

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{D \cdot E} = \frac{\eta \cdot v}{E \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{1000 \cdot 78,5 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} = 0,064 \text{ В},$$

Ответ:  $\zeta = 0,064 \text{ В}$ .

**Цель:** определить свойства активированного угля при адсорбции красителей из водных растворов

#### **Задачи**

1. Определить величину адсорбции красителя метиленового синего на активированном угле
2. Построить изотерму сорбции

#### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в следующей комплектации: центральный контроллер, модуль «Фотоколориметр»
2. Раствор метиленового синего  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (стандартный раствор № 1),  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (стандартный раствор № 2)
3. Порошок активированного угля
4. Дистиллированная вода
5. Мерные колбы 25 мл и 50 мл, конические колбы
6. Пипетки градуированные емкостью 1 мл, 2 мл и 5мл
7. Весы
7. Кювет 3 см

### Обоснование

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности адсорбента. Наиболее распространённым адсорбентом, широко используемым в различных технологических процессах, является активированный уголь. Равновесие адсорбционных процессов, как правило, описывается изотермой адсорбции, показывающей зависимость количество адсорбированного вещества, отнесённого к массе адсорбента от равновесной концентрации адсорбата. Существуют различные типы изотерм адсорбции, но наиболее часто используемые являются изотермы Ленгмюра:

$$A = \frac{K C}{1 - K C}$$

где  $K$  – константа адсорбции,

$C$  – равновесная концентрация адсорбата,

$A$  – количество адсорбированного вещества, моль/г.

Используется также изотерма Френдлиха:

$$A = K C^{\frac{1}{n}}$$

где  $K$  – константа адсорбции,

$C$  – равновесная концентрация адсорбата,

$A$  – количество адсорбированного вещества, моль/г,

$1/n$  – эмпирический показатель.

Описание процесса адсорбции соответствует описанию мономолекулярной адсорбции и имеет некоторые ограничения, т.к. процесс адсорбции не всегда носит мономолекулярный характер адсорбированного слоя. Изотерма Френдлиха, как правило, используется при описании реальных технологических процессов и носит эмпирический характер.

Для определения количества адсорбированного вещества необходимо знать исходную концентрацию адсорбата в растворе, его равновесную концентрацию (конечную) и массу адсорбента. В данном случае количество адсорбированного вещества определяется как:

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{m_{\text{ад}}} \cdot V_p,$$

где  $A$  – количество адсорбированного вещества,

$C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация адсорбата в растворе,

$C_{\text{кон}}$  – равновесная (конечная) концентрация адсорбата в растворе,

$m_{\text{ад}}$  – масса адсорбента,

$V_p$  – объем раствора.

При определении типа изотермы сорбции проводится линеаризация измерений в координатах: для изотермы Френдлиха: « $\ln A - \ln C$ », для изотермы Ленгмюра: « $1/A - C$ ».

### **Определение концентрации метиленового синего методом фотоколориметрии**

Метод основан на оценке взаимодействия растворённого вещества со светом определённой длины волны. Для проведения фотоколориметрического анализа необходимо проведение следующих операций:

1) Определение оптимальной длины волны. Для этого готовится стандартный раствор красителя и проводится измерение оптической плотности раствора в зависимости от длины волны проходящего света. Длина волны в данном случае выбирается такая, при которой отмечается наибольшая оптическая плотность раствора, то есть для которой наблюдается наибольшее взаимодействие вещества и света.

2) Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации растворённого вещества с использованием длин волны определённой в пункте 1. Для построения калибровочного графика готовятся стандартные растворы с различной концентрацией растворённого вещества. После чего проводятся измерения их оптических плотностей. Затем строится калибровочный график. При определении концентрации метиленового синего используется только та часть графика, где наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. Определение содержания метиленового синего в рабочих растворах возможно только в пределах, определяемых калибровочным графиком.

При оценке концентрации рабочих растворов необходимо провести первичную оценку. Для этого необходимо сравнить цвет раствора и его

интенсивность с растворами, приготовленными для построения калибровочного графика. Если цветовая насыщенность рабочего раствора выше, чем у стандартного раствора самой высокой концентрации, то необходимо провести его разбавление.

### **Порядок выполнения работ**

Готовится серия растворов метиленового голубого с концентрацией  $0,8 \cdot 10^{-4}$  М;  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $4,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $6,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $8,0 \cdot 10^{-4}$  М;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М. Для этого в семь мерных колб вместимостью 50,0 мл вносится 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора метиленового голубого №1.

Затем готовится 7 навесок адсорбента по 0,1 г. Приготовленные навески помещаются в конические колбы. В колбы наливается по 20 мл раствора метилового синего с различной концентрацией. Процесс сорбции проводится в течение 24 часов.

После сорбции проводится оценка равновесной концентрации адсорбата в растворе. Для этого раствор отфильтровывается, полученный фильтрат фотоколориметрически анализируется.

Затем строятся градуировочные графики. Готовятся пять эталонных растворов с содержанием метиленового синего  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $6,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $8,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-5}$ . Для этого в пять мерных колб вместимостью 25,0 мл вносится 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 3,5 мл стандартного раствора метиленового синего № 2. Растворы разбавляют дистиллированной водой до метки. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету. Ручкой установки длин волн устанавливается длина волны  $\lambda = 660$  нм на модуле «Фотоколориметр». В кюветное отделение модуля «фотоколориметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотоколориметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером. Контроллер подключается к компьютеру с помощью COM-порта. Модуль включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотоколориметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливаются галочки напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения интенсивности светового потока в

условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства» так, чтобы значение интенсивности соответствовало значению, близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности  $I_0$  будет использовано при расчёте оптической плотности. Остальные опции в столбце «Исполнительные устройства» должны быть отключены.

Затем стандартный раствор (начиная с наименьшей концентрации) помещается в кювету. Кювета устанавливается в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Длина волны и сила тока остаётся прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».

Далее в соответствующих полях вводится значение параметра «концентрация фотометрируемого раствора». Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путём нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки с изображением графика на панели инструментов. Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал, в нашем случае – «1.ЭДС».

Для того чтобы оценить значение оптической плотности и построить градуировочный график полученные значения интенсивности передаются на результирующий график путём нажатия кнопки «Все точки на рез. график». Далее оценивается значение оптической плотности как  $A = \lg(I_0/I)$ . Для этого в закладке «Результат» вводится формула для пересчета оси Y в правом нижнем углу (например,  $\log 10(5,0375/y)$ ) и нажимается кнопка «Расчет».

Для нахождения уравнения прямой описывающего градуировочный график методом МНК нажимается кнопка с изображением графика. Далее производится расчет параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчет».

Для определения концентрации метиленового синего в растворе после сорбции в мерную колбу вместимостью 25 мл вводится аликвота



анализируемого раствора (5 мл) и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед фотометрированием анализируемого раствора повторяется определение  $I_0$ , сила тока остаётся прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле  $A_x = \lg(I_0/I)$ . По значению  $A_x$  с помощью градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Затем строится изотерма сорбции  $A = f(C)$ , определяется максимальная ионообменная ёмкость по метиленовому синему  $A_{max}$ . Определяется тип полученной изотермы по зависимости « $\lg A - \lg C$ » и « $1/A - C$ ». Делается вывод о механизме сорбции.

## **Лабораторная работа № 8. Получение и коагуляция золей гидроксида железа и берлинской лазури**

**Цель:** получить и изучить свойства некоторых золей

### **Задачи**

1. Получить золь гидроксида железа и золь берлинской лазури
2. Определить знак заряда золей гидроксида железа и берлинской лазури методом капиллярного анализа
3. Рассчитать порог коагуляции золей гидроксида железа и берлинской лазури под влиянием различных электролитов и сопоставить полученные данные с правилом Шульера-Гарди

### **Приборы и реактивы**

1. Хлорид железа (III)
2. Желтая кровяная соль  $K_4[Fe(CN)_6]$
3. Дистиллированная вода
4. Раствор электролитов-коагуляторов: 1,0 и 3,0 М  $KCl$ ; 0,005 М  $K_2SO_4$ ; 0,03 М  $CaCl_2$ ; 0,003 М  $AlCl_3$ ; 0,0005 М  $K_3[Fe(CN)_6]$
5. Электрическая плитка
6. Конические колбы
7. Пипетки 0,2 мл; 1,0 мл; 5,0 мл; 10 мл
8. Бюретки 50 мл

### **Порядок проведения работы**

Получение золей химическими методами

1 Получение золя гидроксида железа. В конической колбе объемом 250 мл на электрической плитке нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного раствора хлорида железа. (Концентрированный раствор хлорида железа готовит лаборант: 50 мл дистиллированной воды и 50 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ).

В этих условиях происходит гидролиз хлорида железа, в результате чего образуется коллоидный раствор гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа (III).

Полученный золь охлаждают холодной водой до комнатной температуры, затем фильтруют сквозь складчатый фильтр, увлажненный дистиллированной водой. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете!

2 Получение золя берлинской лазури. В коническую колбу объемом 250 мл наливают 25 мл дистиллированной воды и добавляют микропипетками (емкостью 1 мл и 2 мл) 0,2 мл концентрированного раствора хлорида железа (III) и 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли при перемешивании. Добавление концентрированного раствора хлорида железа рекомендуется производить пипеткой на 0,2 мл.

*Задания:*

1 Заполнить таблицы 1 и 2, указать, каким методом получают золи гидроксида окиси железа и берлинской лазури. Привести соответствующие уравнения реакций.

2 Как определяется знак заряда коллоидных частиц, что лежит в основе этого метода? Записать наблюдения и сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц гидроксида железа и берлинской лазури.

3 Сделать вывод, какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие на золи гидроксида железа и берлинской лазури.

4 Написать формулы мицелл полученных золь и рассмотреть их строение. Указать, какой электролит является стабилизатором золь гидроксида железа и берлинской лазури.

5 Рассчитать пороги коагуляции золь для каждого электролита-коагулятора.

Порог коагуляции выражается в миллимолях (ммоль) на литр золя. Суммарный объем растворов в каждой пробирке 10 мл, следовательно, концентрация золя во всех пробирках одинаковая. Если  $C$  – молярная концентрация раствора электролита,  $V$  – минимальное



число миллилитров этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя, то  $CV$  дает число миллимолей электролита, добавленного к 10 мл золя. Для пересчета на 1 л золя  $CV$  надо умножить на 100, тогда порог коагуляции равен

$$\gamma = C \cdot V \cdot 100 \text{ ммоль/л.}$$

6 Найти соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов электролитов и сопоставить полученные данные с правилом значности Шульце-Гарди.

Таблица 1 – Коагуляция золя гидроксида железа под влиянием электролитов

Время начала опыта ... час ... мин    Время окончания опыта ... час ... мин

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки						
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6	
1	3,0 М $KCl$									
2	0,005 М $K_2SO_4$									
3	0,0005 М $K_3[Fe(CN)_6]$									
Объем, мл	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5	
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5	
	Золя гидроксида железа			5	5	5	5	5	5	

Таблица 2 – Коагуляция золя берлинской лазури под влиянием электролитов

Время начала опыта ... час ... мин    Время окончания опыта ... час ... мин

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции $\gamma$ , ммоль/л	Номер пробирки					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	1,0 М $KCl$								
2	0,03 М $CaCl_2$								
3	0,003 М $AlCl_3$								
Объем, мл	Дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	Раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золя берлинской лазури			5	5	5	5	5	5

## **Лабораторная работа № 9 Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах**

**Цель:** определить ионно-обменную емкость смолы КУ-2-8 по отношению к ионам меди

### **Задачи**

1. Определить максимальную ионно-обменную емкость по ионам меди
2. Построить изотерму сорбции

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в следующей комплектации: центральный контроллер, модуль «Фотоколориметр»
2. Раствор сульфата меди 0.5 М (стандартный раствор №1)
3. Раствор сульфата меди 0.005 М (стандартный раствор №2)
4. Аммиак, 12 %-ный раствор
5. Ионо-обменная смола КУ-2-8
6. Дистиллированная вода
7. Конические колбы
8. Мерные колбы емкостью 25 мл и 50 мл
9. Пипетки градуированные емкостью 1 мл, 2 мл и 5 мл
10. Набор кювет, толщина 3см
11. Весы

### **Обоснование**

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности адсорбента. Наиболее распространённым адсорбентом, широко используемым в различных технологических процессах, является активированный уголь. Равновесие адсорбционных процессов, как правило,

описывается изотермой адсорбции, показывающей зависимость количество адсорбированного вещества, отнесённого к массе адсорбента от равновесной концентрации адсорбата. Существуют различные типы изотерм адсорбции, но наиболее часто используемые являются изотермы Ленгмюра:

$$A = \frac{KC}{1-KC}$$

где  $K$  – константа адсорбции,

$C$  – равновесная концентрация адсорбата,

$A$  – количество адсорбированного вещества, моль/г.

Используется также изотерма Френдлиха:

$$A = KC_n^{\frac{1}{n}}$$

где  $K$  – константа адсорбции,

$C$  – равновесная концентрация адсорбата,

$A$  – количество адсорбированного вещества, моль/г,

$1/n$  – эмпирический показатель.

Описание процесса адсорбции соответствует описанию мономолекулярной адсорбции и имеет некоторые ограничения, т.к. процесс адсорбции не всегда носит мономолекулярный характер адсорбированного слоя. Изотерма Френдлиха, как правило, используется при описании реальных технологических процессов и носит эмпирический характер.

Для определения количества адсорбированного вещества необходимо знать исходную концентрацию адсорбата в растворе, его равновесную концентрацию (конечную) и массу адсорбента. В данном случае количество адсорбированного вещества определяется как:

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{m_{\text{ад}}} \cdot V_p$$

где  $A$  – количество адсорбированного вещества,

$C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация адсорбата в растворе,

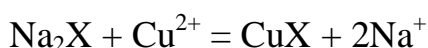
$C_{\text{кон}}$  – равновесная (конечная) концентрация адсорбата в растворе,

$m_{\text{ад}}$  – масса адсорбента,

$V_p$  – объем раствора.

При определении типа изотермы сорбции проводится линеаризация измерений в координатах: для изотермы Френдлиха: « $\ln A - \ln C$ », для изотермы Ленгмюра: « $1/A - C$ ».

Одной из разновидностью процесса сорбции является ионообменные процессы с участием, так называемых, ионно-обменных смол. Принцип их действия можно описать следующей схемой: на поверхности ионообменника имеется большое количество ионов, как правило, ионов щелочных металлов. При контакте с раствором, содержащим ионы других металлов, происходит обмен ионами, так как ионы находящиеся в растворе обладают большим сродством к поверхности, чем ионы щелочных металлов. В результате реакции обмена происходит процесс обогащения поверхности ионами из раствора и выходом ионов щелочных металлов в раствор. Условно реакция может быть описана по схеме:



где  $X$  – органическая часть ионно-обменных смол.

Данный метод получил большое распространение при очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов, умягчении воды.

Метод определения концентрации катионов  $\text{Cu}^{2+}$  основан на оценке взаимодействия растворённого вещества со светом определённой длины волны. Для проведения фотоколориметрического анализа необходимо проведение следующих операций:

1. Определение оптимальной длины волны. Для этого готовится стандартный раствор сульфата меди (II). Добавляется раствор аммиачной воды для получения насыщенного синего раствора аммиачного комплекса меди и проводится измерение оптической плотности раствора в зависимости от длины волны проходящего света. Длина волны в данном случае выбирается такая, при которой отмечается наибольшая оптическая плотность раствора, то есть для которой наблюдается наибольшее взаимодействие вещества и света.

2. Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации растворённого вещества с использованием длин волны определённой в пункте 1. Для построения калибровочного графика готовятся стандартные растворы с различной концентрацией растворённого вещества. После чего проводятся измерения их оптических плотностей. Затем строится калибровочный график. При определении концентрации метиленового синего используется только та часть графика, где наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации. Определение содержания метиленового синего в рабочих растворах возможно только в пределах, определяемых калибровочным графиком.

3. При оценке концентрации рабочих растворов необходимо провести первичную оценку раствора, т.к. человеческий глаз наиболее чувствительный метод определения цвета раствора и его насыщенности. Для этого необходимо сравнить цвет раствора и его интенсивность с растворами, приготовленными для построения калибровочного графика. Если цветовая насыщенность рабочего раствора выше, чем у стандартного

раствора самой высокой концентрации, то необходимо провести его разбавление.

### **Порядок проведения работы**

Готовится серия растворов сульфата меди с концентрацией 0,005 М; 0,001 М; 0,02 М; 0,03 М; 0,04 М; 0,05 М; 0,06 М. Для этого в шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора меди №1.

Приготавливаем 7 навесок адсорбента по 0,1 г. Приготовленные навески помещаются в конические колбы и заливаются 20 мл раствора сульфата меди с различной концентрацией. Процесс сорбции проводится в течение 24 часов.

После сорбции проводится оценка равновесной концентрации адсорбата в растворе. Для этого раствор фильтруют, полученный раствор анализируется фотокolorиметрически.

### ***Построение градуировочного графика***

Готовится 5 эталонных растворов с содержанием меди (II) 0,0005М; 0,002М; 0,004М; 0,006М; 0,008М. Для этого в пять мерных колб вместимостью 25,0 мл вносятся 0,25; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл стандартного раствора меди №2. В каждую из колб добавляется по 3 мл раствора аммиака. Растворы разбавляются дистиллированной водой до меток. В качестве раствора сравнения используется дистиллированная вода. Раствор сравнения помещается в кювету толщиной 3,0 см. Ручкой установки длин волн устанавливается длина волны  $\lambda = 620$  нм. В кюветное отделение модуля «Фотокolorиметр» устанавливается кювета с раствором сравнения.

Модуль «Фотокolorиметр» соединяется с помощью специального соединительного шнура с центральным контроллером, а контроллер подключается к компьютеру с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления УЛК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединённом модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Фотокolorиметр». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путём нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливаются галочки напротив датчика 1 (при этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения интенсивности светового потока в условных единицах). Далее необходимо установить значение силы тока в столбце «Исполнительные устройства» так, чтобы значение интенсивности

соответствовало значению близкому к максимальному. Полученное значение интенсивности  $I_0$  будет использовано при расчёте оптической плотности. Остальные опции в столбце «Использованные устройства» должны быть отключены.

Помещают стандартный раствор в кювету толщиной 3,0 см, начиная с наименьшей концентрации. Кювету устанавливают в кюветное отделение модуля «Фотоколориметр». Длину волны и силу тока оставляют прежней.

В ходе работы изменяется концентрация раствора, поэтому устанавливается режим измерения по варьируемому параметру. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» отключается пункт «Автоматический режим» (необходимо снять галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: для всех работ рекомендуется проводить измерения через 10 с. Для этого в поле «Интервал измерений» выставляется значение «10».

Далее в соответствующих полях вводится значение параметра: концентрация фотометрируемого раствора. Для каждого стандартного раствора производится измерение интенсивности светового потока путём нажатия кнопки «Измерение». Далее появляется окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется результатом измерения.

По окончании проведения всех измерений, полученные значения интенсивности передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график нажатием кнопки с видом графика на панели инструментов. Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Выбирается для оси абсцисс (x) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (y) – требуемый канал, в нашем случае – «1. ЭДС».

Для того чтобы оценить значение оптической плотности и построить градуировочный график необходимо передать полученные значения интенсивности на результирующий график путём нажатия «Все точки на рез. график». Далее необходимо оценить значение оптической плотности как  $A = \lg(I_0/I)$ . Для этого в закладке «Результат» необходимо ввести формулу для пересчёта оси Y в правом нижнем углу (например,  $\lg 10(5,0375/y)$ ) и нажать кнопку «Расчёт».

Для нахождения уравнения прямой, описывающей градуировочный график методом МНК необходимо нажать кнопку (вставить из fig 5). Далее произвести расчёт параметров уравнения прямой с помощью кнопки «Расчёт».

Для определения концентрации ионов меди в растворе после сорбции в мерную колбу вместимостью 25 мл вводится аликвота анализируемого раствора (5 мл) и разбавляется водой до метки. Раствор фотометрируется в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Перед

фотометрированием анализируемого раствора определение  $I_0$  повторяется, сила тока остаётся прежней. Затем рассчитывается значение оптической плотности исследуемого раствора по формуле  $A_x = \lg(I_0/I)$ . По значению  $A_x$  с помощью уравнения прямой градуировочного графика находится соответствующее ему значение концентрации.

Затем строится изотерма сорбции  $A = f(C_0)$ , определяется максимальная ионообменная ёмкость по меди  $A_{\max}$ . Определяется тип полученной изотермы, путём построения зависимости в координатах « $\ln A - \ln C$ » и « $I/A - C$ ». Делается вывод о механизме сорбции.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

## 2.2 Задания к лабораторным работам

### 2.2.1 Задания к лабораторной работе № 1 «Определение содержания кислоты по тепловому эффекту нейтрализации» и лабораторной работе № 2 «Определение тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций»

#### Вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «термодинамическая система». Назовите типы термодинамических систем.
2. Назовите основные виды термодинамических процессов.
3. Дайте определение функции состояния. Являются ли внутренняя энергия, теплота и работа функциями состояния?
4. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны?
5. Напишите уравнение первого закона термодинамики и укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути проведения процесса.
6. Будет ли изменяться внутренняя энергия идеального газа при  $T = \text{const}$ , если этот газ подвергнуть изотермическому сжатию или расширению?
7. В изолированной термодинамической системе протекает реакция сгорания водорода с образованием жидкой воды. Изменяется ли внутренняя энергия и энтальпия данной системы?
8. Объясните, почему внутренняя энергия изолированной термодинамической системы величина постоянная?
9. Какое практическое значение имеет первый закон термодинамики в физической химии?
10. Какие уравнения реакций называются термохимическими?
11. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
12. Дайте определение понятия «стандартное состояние вещества».
13. Что называется теплотами образования и сгорания веществ?
14. Вычислить при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta H$  реакции  $[\text{Fe}_2\text{O}_3] + 2 [\text{Al}] \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2[\text{Fe}]$  исходя из теплот образования и сгорания. Сопоставить, сделать вывод.
15. Окислительный пиролиз метана протекает по уравнению:  
$$11\text{CH}_4 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2 + 14\text{H}_2 + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}$$
Вычислить стандартную теплоту этой реакции (в газовой фазе) по табличным данным.
16. Найти при стандартных условиях при  $25^\circ\text{C}$   $\Delta H$  реакции  $[\text{P}_4\text{O}_6] + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 4(\text{H}_3\text{PO}_4)$ , исходя из  $\Delta H_{298}^\circ$  образования соединений. Процесс экзо- или эндотермичен?



## 2.2.2 Задания к лабораторной работе № 3 «Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой» и лабораторной работе № 4 «Изучение взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой (определение порядка реакции)»

### Вопросы и задачи

1. Рассмотрите кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков.
2. Какую размерность имеют константы скорости реакций различных порядков?
3. Зависят ли константы скорости реакции первого, второго и третьего порядков от концентрации реагирующих веществ, от времени, температуры?
4. Что называется периодом полураспада и как он зависит от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций различных порядков?
5. Какие способы определения порядка реакции вам известны и на чем они основаны?
6. Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание  $^{14}\text{C}$  в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?
7. Реакция второго порядка  $A + B \rightarrow D + C$  проводится в растворе с начальными концентрациями  $A$  и  $B$  0,060 и 0,080 моль·л $^{-1}$ , соответственно. Через 60 мин концентрация вещества  $A$  уменьшилась до 0,025 моль·л $^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ .
8. Поясните принцип определения порядка химических реакций графическим способом.
9. Какие численные значения может иметь порядок химических реакций, с чем связаны целочисленные и дробные значения порядка реакции?
10. Для некоторой реакции первого порядка период полураспада равен 1000 сек. Вычислить время, необходимое для разложения первоначального количества вещества на 90 % и для завершения реакции на 99 %.
11. Константа скорости реакции равна 5,4 л/моль·мин при  $T = 298\text{K}$ .  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Сколько % эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,02 моль/л?
12. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара равна  $5,3 \cdot 10^{-5}$ . Определить период полураспада и время (в мин), в течение которого прореагирует 90 % сахара.

13. Константа скорости некоторой реакции второго порядка равна 0,1095 л/моль·с. Определить время, необходимое для уменьшения начальной концентрации вещества, равной 0,0835 моль/л наполовину.

14. Разложение  $N_2O_5$  является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна 0,002 мин<sup>-1</sup> при  $T = 300\text{K}$ . Определить сколько % оксида азота (V) разложится за 2 часа.

### 2.2.3 Задания к лабораторной работе № 5 «Исследование электрохимических потенциалов между различными металлами» и лабораторной работе № 6 «Проверка уравнения Нернста на примере медно-цинкового гальванического элемента»

#### Вопросы и задачи

1. Назовите условия превращения химической энергии в электрическую и с помощью каких химических реакций это можно осуществить.

2. Что такое гальванический элемент? Рассмотрите принцип работы элемента Якоби–Даниэля и химические процессы, протекающие при его работе.

4. Что такое диффузионный и контактный потенциалы? За счет чего они возникают?

5. Назовите причины возникновения скачка потенциала на границе электрод–вода и электрод–раствор соли.

8. Напишите формулу и электродную реакцию стандартного водородного электрода.

9. Дайте определение понятия «стандартный электродный потенциал». Каким образом он определяется?

10. Что представляет собой стандартный водородный электрод? Запишите и поясните его электрохимическую схему.

11. Сформулируйте правила записи электрохимических цепей.

12. Рассмотрите уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента Якоби–Даниэля.

13. Электродвижущая сила хингидронно-колумельной цепи при 25°C равна 0,337 В. Вычислить pH раствора.

14. Определить ЭДС цепи  $(-) \text{Cd} | \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 | \text{AgNO}_3 | \text{Ag} (+)$

$C_1 = 0,01 \text{ кмоль/м}^3$   $C_2 = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$  при температуре 298 К. Стандартные электродные потенциалы равны:  $\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = -0,402 \text{ В}$ .

15. ЭДС гальванического элемента  $(-) \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$ , в котором концентрации ионов цинка и меди одинаковы, при 18 °C равна 1,1 В. Вычислите ЭДС аналогичной цепи, в которой концентрация ионов меди равна  $5 \cdot 10^{-4}$ , а ионов цинка 0,5 моль/л (принять, что активности ионов равны концентрациям).

16. При  $T = 298 \text{ К}$  электродный потенциал электрода  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$  равен 0,2712

$B$ , активность ионов меди 0,005 моль/л. Определить стандартный потенциал медного электрода.

17. ЭДС хингидронно-каломельной цепи при  $t = 18^\circ\text{C}$  равна 0,310 В. Вычислить рН раствора.

18. Определить ЭДС медно-цинкового гальванического элемента при  $18^\circ\text{C}$ , если  $C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  моль/л.

19. Рассчитать потенциал медного электрода, представляющего медную проволоку, погруженную в 0,1 н раствор  $\text{CuSO}_4$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

20. Определить ЭДС медной концентрационной цепи при  $18^\circ\text{C}$ , если концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах равны 1 моль/л и 0,1 моль/л.

**2.2.4 Задания к лабораторной работе № 7 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах», лабораторной работе № 8 «Получение и коагуляция золь гидроксидов железа и берлинской лазури» и лабораторной работе № 9 «Изучение процессов сорбции ионов металлов на ионообменных смолах»**

### Вопросы и задачи

1. Рассмотрите принципы классификации дисперсных систем, приведите примеры.

2. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Какова термодинамическая устойчивость их к коагуляции?

3. Что представляют собой поверхностные явления, происходящие на границе раздела фаз жидкость – газ?

4. Поясните сущность поверхностного натяжения жидкостей. В каких единицах оно выражается?

5. Какими методами может быть измерена величина поверхностного натяжения?

6. Перечислите важнейшие виды сорбционных процессов. Дайте определение понятий «сорбция», «абсорбция», «адсорбция», «хемосорбция».

7. Назовите основные методы получения коллоидных систем.

8. Поясните сущность дисперсионных и конденсационных методов получения коллоидных растворов, приведите примеры.

9. В чем заключается сущность электрохимических явлений? Рассмотрите явление электрофореза и электроосмоса.

10. Объясните, какова природа эффектов Дорна и Квинке. Как они возникают?

11. Назовите главную причину наличия электрокинетических явлений у дисперсных систем.

12. Изложите краткие сведения о современной теории строения двойного электрического слоя.

13. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал».

14. Каким образом можно рассчитать значение  $\zeta$ -потенциала и от каких факторов он зависит?

15. Изложите основы теории мицеллярного строения коллоидных частиц.

16. Рассмотрите схемы строения мицелл золя AgI, когда стабилизаторами золя являются AgNO<sub>3</sub>, KI и в изоэлектрическом состоянии.

17. Приведите примеры схем строения мицелл зольей гидроксида железа (III) и берлинской лазури в присутствии различных стабилизаторов, назовите их составные части.

18. Что следует понимать под седиментационной (кинетической) устойчивостью дисперсных систем?

19. Какими факторами обусловлена агрегативная устойчивость коллоидных растворов?

20. Введите краткие понятия о современной теории устойчивости и коагуляции коллоидных растворов.

21. Написать формулы мицелл зольей, получаемых в результате реакции:  $AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$ ; если стабилизаторами являются: а) AlCl<sub>3</sub>, б) NaOH.

22. Пороги коагуляции для положительно заряженного золя равны:  $C_{KCl} = 180$  ммоль/л,  $C_{K_2SO_4} = 3$  ммоль/л,  $C_{CaCl_2} = 175$  ммоль/л,  $C_{Na_3PO_4} = 0,25$  ммоль/л. Рассчитайте, подтверждается ли правило Шульце-Гарди.

23. Рассчитать электрокинетический потенциал гидрозоль, если скорость электрофореза равна  $14,72 \cdot 10^{-4}$  см·сек<sup>-1</sup>, градиент падения внешнего поля 3,19 в/см, диэлектрическая постоянная 81, вязкость воды 0,01 пуаз.

### 3 Контроль знаний

#### 3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Основные понятия и определения химической термодинамики
2. Формулировки, математическое выражение первого закона. Какое практическое значение имеет первый закон термодинамики в физической химии?
3. Термохимия, закон Гесса и его сущность.
4. Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты
5. Понятие об энтальпии, ее связь с внутренней энергией и работой
6. Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение
7. Понятие об энтропии, определение возможности протекания и направления термодинамических процессов.
8. Свободная энергия Гельмгольца, ее связь с внутренней энергией, энтропией и энтальпией. Использование энергии Гельмгольца как критерия самопроизвольности протекания реакций.

9. Энергия Гиббса, ее связь с внутренней энергией, энтропией и энтальпией  
Использование энергии Гиббса как критерия самопроизвольности протекания реакций.
10. Рассмотрите кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего и нулевого порядков.
11. Какую размерность имеют константы скорости реакций различных порядков?
12. Зависят ли константы скорости реакции первого, второго и третьего порядков от концентрации реагирующих веществ, от времени, температуры?
13. Что называется периодом полураспада и как он зависит от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций различных порядков?
14. Какие способы определения порядка реакции вам известны и на чем они основаны?
15. Назовите причины возникновения скачка потенциала на границе электрод–вода и электрод–раствор соли.
16. Что такое диффузионный и контактный потенциалы? За счет чего они возникают?
17. Охарактеризовать строение двойного электрического слоя (ДЭС). Чем обусловлено его возникновение?
18. Стандартный водородный электрод, его строение и характеристика.
19. Стандартные электродные потенциалы, их характеристика и измерение.
20. Вывод уравнения для расчета ЭДС гальванического элемента.
21. Применение уравнения Нернста.
22. Какие свойства дисперсных систем положены в основу их классификации?
23. Что представляют собой поверхностные явления, происходящие на границе раздела фаз жидкость – газ?
24. Поясните сущность поверхностного натяжения жидкостей. В каких единицах оно выражается?
25. Какими методами может быть измерена величина поверхностного натяжения?
26. Охарактеризовать диффузию и броуновское движение коллоидных частиц.
27. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского.
28. Скорость и константа седиментации коллоидных частиц.
29. Закон Лапласа-Перрена.
30. Назовите главную причину наличия электрокинетических явлений у дисперсных систем.
31. Охарактеризуйте явление «электрофорез» и «электроосмос».
32. Объясните, какова природа эффектов Дорна и Квинке. Как они возникают?
33. Изложите краткие сведения о современной теории строения двойного электрического слоя в коллоидных системах.
34. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал».

35. Каким образом можно рассчитать значение  $\zeta$ -потенциала и от каких факторов он зависит?
36. Перечислите важнейшие виды сорбционных процессов.
37. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы?
38. Привести схемы строения золь различных веществ.
39. Назовите основные методы получения коллоидных систем.
40. Поясните сущность дисперсионных и конденсационных методов получения коллоидных растворов, приведите примеры.
41. Коагуляция золь, правило Шульце-Гарди.
42. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем.
43. Теория устойчивости дисперсных систем ДЛФО.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКА

**4 Вспомогательный раздел**  
**4.1 Учебная программа дисциплины**

**Учреждение образования**  
**«Гомельский государственный университет**  
**имени Франциска Скорины»**

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе  
ГГУ им. Ф. Скорины

\_\_\_\_\_ И.В. Семченко

\_\_\_\_\_

Регистрационный №УД-\_\_\_\_\_/р.

**ХИМИЯ**

**Учебная программа по дисциплине государственного компонента  
для специальности**

**1– 31 01 01 02 «Биология» (научно – педагогическая деятельность)**

Факультет биологический  
Кафедра химии  
Курсы 1,2/1-3  
Семестр (семестры) 1-3/1-5

Лекции 144/32 час.

Экзамен 1,2/2,3

Практические (семинарские  
занятия) - \_\_\_ час.

Зачет 3/5

Лабораторные  
занятия 144/36 час.

Курсовой проект,  
работа -

Всего аудиторных часов  
по дисциплине 288/68 час.

Форма получения  
высшего образования  
дневная/заочная

Всего часов  
по дисциплине 588 час.

Составили: Макаренко Т.В к.б.н., доцент;

## СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

### ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

#### Раздел 1 Химическая термодинамика

##### **Тема 1.1 Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия**

Классификация термодинамических систем. Равновесное состояние системы, его описание. Параметры состояния системы и их классификация. Независимые параметры и функции. Функции состояния и функции процесса. Термодинамические процессы: равновесные, неравновесные, обратимые, необратимые, циклические. Характеристики равновесных и обратимых процессов. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики.) Внутренняя энергия системы, теплота, работа, их определение, единицы измерения. Правила выбора знаков теплоты и работы.

Первый закон термодинамики. Аналитическое выражение первого закона термодинамики. Работа расширения идеальных газов в различных обратимых процессах. Энтальпия. Теплоемкость, средняя и истинная теплоемкость.

Термохимия. Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Формулировки закона Гесса. Стандартное состояние и стандартные условия, базисные температуры. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Стандартная энтальпия образования элементов. Стандартные энтальпии химических реакций.

##### **Тема 1.2 Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики**

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, их характеристика. Направление самопроизвольных процессов. Энтропия – мера необратимого рассеяния энергии. Формулировка второго закона в химической термодинамике. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Изменения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как термодинамические критерии равновесия и направленности



процессов. Связь энергии Гиббса с максимальной полезной работой. Уравнение Гиббса – Гельмгольца и его роль в химии.

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании химической реакции по таблицам стандартных термодинамических характеристик веществ.

## **Раздел 2 Химическая кинетика и катализ**

**Тема 2.1 Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций** Кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени, время полупревращения. Реакции нулевого порядка. Реакции первого порядка. Кинетические особенности реакций второго порядка при одинаковой и различной начальной концентрации участников реакции. Методы определения порядка реакции и константы скорости по экспериментальным данным. Понятие об интегральных и дифференциальных методах определения порядка реакции и константы скорости. Метод подбора уравнений в графическом и аналитическом вариантах. Метод определения порядка реакции по времени полупревращения (метод Оствальда – Нойеса).

## **Раздел 3 Электрохимия**

### **Тема 3.1 Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз**

Природа скачка потенциала на границе раздела фаз. Электрохимический потенциал. Уравнение Нернста. Равновесие в электрохимической цепи. ЭДС равновесной электрохимической цепи, ее связь с изменением энергии Гиббса электрохимической реакции. Понятие электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал. Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах.

## **Раздел 4 Коллоидная химия**

**Тема 4.1 Общая характеристика и классификация дисперсных систем, поверхностные явления**

Коллоидное (дисперсное) состояние вещества, дисперсная фаза и дисперсионная среда. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности и агрегатному состоянию фаз. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы. Поверхностные явления и их классификация. Роль поверхностных явлений в процессах, протекающих в дисперсных системах. Природные дисперсные системы.

**Тема 4.2 Электрические свойства дисперсных систем. Строение мицелл гидрофобных золей**

Причины образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. Электрокинетический потенциал и влияние на величину электрокинетического потенциала электролитов. Экспериментальное определение величины электрокинетического потенциала.

Электрокинетические явления. Электрофорез и электроосмос в биологии и медицине.

Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидной частицы. Изоэлектрическое состояние коллоидной частицы.

#### **Тема 4.3 Методы получения дисперсных систем и их устойчивость**

Основные условия получения дисперсных систем. Понятие о стабилизаторе. Диспергационные и конденсационные методы получения дисперсных систем. Методы очистки коллоидных систем – диализ, электродиализ и ультрафильтрация. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем. Коагуляция и седиментация. Коагуляция гидрофобных зольей электролитами. Порог коагуляции. Лиотропные ряды. Зоны устойчивости при перезарядке коллоидных частиц.

## РАЗДЕЛ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

### Введение

1. Метрологические основы химического анализа.
2. Методы пробоотбора и пробоподготовки основных объектов анализа.
3. Методы обнаружения и идентификации

Чувствительность, точность и время, затрачиваемое на анализ, являются наиболее важными критериями при выборе метода контроля производств, исследования месторождений полезных ископаемых, при различных научно-исследовательских работах и в других случаях. Условия применения методов аналитической химии чрезвычайно разнообразны, поэтому не может быть одного общего правила для выбора метода анализа. Вряд ли может быть также один метод определения какого-либо компонента, наилучший для всех случаев по чувствительности, точности и времени, необходимому для анализа. В зависимости от условий тот или другой критерий приобретает решающее значение. Большое значение имеет также специфичность (избирательность) метода.

Рабочее время и продолжительность анализа. Выбор метода зависит от времени, необходимого для выполнения анализа. Следует отличать рабочее время, затрачиваемое химиком на выполнение операций, от продолжительности анализа, т. е. от времени, протекающего с начала до конца анализа. Так, выпаривание на водяной бане или хроматографическое разделение на колонке с окисью алюминия являются продолжительными операциями; однако они требуют небольшой затраты времени химика, поэтому последний может вести одновременно другие работы. В то же время быстрое выпаривание на плитке или, например, экстракционное разделение могут быть выполнены быстро, но нередко требуют полного внимания химика именно к данной операции.

Поэтому при выборе метода анализа эти практические соображения могут иметь нередко решающее значение. Так, при контроле быстропротекающих процессов, например при конверторной выплавке стали, главным требованием является короткое время между отбором пробы и получением результата. В таких случаях вполне оправдано оснащение контрольного пункта дорогостоящими приборами, затрата времени на предварительную подготовку прибора, полное переключение исполнителя только на одну операцию. Наоборот, при анализе сырья, выдаваемого с определенного рудника, или для анализа горных пород при промышленном бурении часто целесообразно применять простые классические методы весового и объемного анализа. Они длительны, т. е. результат получается не скоро после начала работы. Однако они нередко экономичнее по среднему количеству затраченного труда, так как

один исполнитель может вести одновременно много проб. Кроме того, классические методы часто дают лучшие результаты при анализе нестандартных проб.

Наконец, при научно-исследовательской работе, при анализе новых или редких материалов затраты труда имеют второстепенное значение; более важными здесь являются чувствительность и точность анализа, а иногда и другие факторы, например необходимость возможно меньшего расходования материала и др. Следует учитывать также время, необходимое для подготовки приборов и реактивов, для составления калибровочных кривых и т. п.

Для непрерывных процессов некоторых химических производств наиболее выгодны автоматические методы контроля. Они часто основаны на измерении простых физических свойств системы, как электропроводность, плотность, рефракция и т. п. Однако автоматизация методов контроля производства должна быть экономически оправдана или, в других случаях, принята как необходимость, например при разделении радиоактивных материалов или вообще вредных для здоровья веществ, или если требуется очень быстрая сигнализация о всяких отклонениях от нормального хода процесса и т. п. Если же, например, лаборатории необходимо выполнять анализ материалов, различных по своему характеру, то автоматизация часто экономически нецелесообразна, так как требует большого количества дорогих приборов и значительного времени для наладки автоматов, для составления калибровочных и поправочных кривых и др.

#### **Чувствительность методов анализа**

В ряде случаев решающим критерием при выборе метода анализа является чувствительность. Это относится, например, к исследованию содержания микропримесей в полупроводниковых или жаростойких материалах при некоторых геохимических исследованиях и в других случаях.

Для количественной характеристики чувствительности наибольшее значение имеют следующие способы:

Указывается предельное процентное содержание данной примеси, причем необходимо знать также воспроизводимость результатов или, по крайней мере, численные результаты холостого опыта.

Указанная характеристика чувствительности достаточна для оценки таких методов, когда конечный «сигнал» получается непосредственно при исследовании материала. Это относится, например, к обычным методам спектрального анализа, некоторым кондуктометрическим методам, спектрометрии растворов красителей и т. п. Если же анализируемый материал предварительно подвергается обработке, отделению других компонентов и т. п., тогда приведенной характеристике недостаточно.

В тех случаях, когда перед конечной стадией определения необходима обработка материала: разделение, получение аналитических концентратов и т. п., или обсуждается вопрос относительно определения малых количеств того

или другого компонента в отсутствие других, тогда чувствительность характеризуют иначе. Ее выражают в весовых единицах определяемого вещества в том объеме раствора (или массы образца), который реально использовался в конечной стадии определения.

Одной из наиболее грубых ошибок считается, например, выражение чувствительности в виде весовых единиц, отнесенных к такому объему, который никогда не достигался реально в условиях анализа. Так, например, исследователь разработал или проверил метод определения примеси железа, причем анализ заканчивался измерением... оптической плотности 50 мл экстракта, содержащего 2 мкг железа. Вместо того чтобы выразить результаты в виде реально достигнутых цифр, в прописях или инструкциях часто пишут о том, что чувствительность метода отвечает 0,04 мкг железа в 1 мл. В результате этой неудачной информации другие исследователи, пытаясь определить следы, например, 0,1 мкг железа в другом материале, убеждаются, что описанный в литературе метод с «чувствительностью» 0,04 мкг/мл непригоден для решения задачи, поставленной другим химиком.

Другой распространенной и грубой ошибкой является выражение чувствительности как некоторой границы «видимости» или иной осязаемости эффекта присутствия данного компонента без учета количественных характеристик, в частности без характеристики колебаний фона и воспроизводимости определения.

#### **Чувствительность сигнала и значение фона**

Нередко чувствительность понимают лишь как оценку интенсивности некоторого «сигнала», относя эту интенсивность к определенному весовому или молекулярному количеству вещества. В известной степени это представление правильно. Так, если вещество является неэлектролитом, то изменение его концентрации в растворе не может дать сигнал прибору, измеряющему электропроводность. Чем больше молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения, тем выше чувствительность его определения. Чем выше показатель преломления вещества, тем более чувствителен рефрактометрический метод его определения. В эмиссионном спектре многих элементов их резонансные линии наблюдаются при самых малых концентрациях элементов.

Однако чувствительность методов анализа реальных материалов не может быть функцией только интенсивности сигнала, исходящего из данного компонента. Так, одна капля 0,01 н. NaCl, прибавленная к 10 мл чистой воды, дает интенсивный сигнал на прибор для измерения электропроводности; соответствующий метод характеризуется высокой чувствительностью. Эта же капля 0,01 н. NaCl, прибавленная к 10 мл 1 н. хлорида калия, даст тот же по величине сигнал увеличения электропроводности. Однако практически этот сигнал не может быть основой для характеристики чувствительности метода,

так как здесь слишком высоко значение «фона» электропроводности, обусловленное наличием большого количества хлорида калия.

Одна капля 0,1 н.  $KMnO_4$  в 10 мл воды дает вполне ощутимый сигнал для визуального или спектрофотометрического определения. Та же капля 0,1 н.  $KMnO_4$ , прибавленная к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида хрома, не может быть надежно установлена фотометрически. Интенсивность сигнала осталась той же, но существенно изменилось значение фона.

Аналогично на рефрактометре 0,1% сахара в воде дает вполне измеримый сигнал. Однако в присутствии других растворимых веществ этот сигнал не может считаться границей чувствительности, так как расчет, основанный на малой разнице двух больших величин, не является надежным.

Высококочувствительная линия в спектре элемента может оказаться непригодной для количественного анализа, так как при возрастающем количестве этого элемента его собственные атомы в холодной части пламени сильно поглощают собственные резонансные линии, возбужденные в горячей части пламени; в результате чувствительность резко снижается. Чувствительность изменяется также в связи с появлением в реальных условиях фона раскаленных твердых частиц и т. п.

Таким образом, чувствительность обусловлена не только интенсивностью сигнала, но также интенсивностью и флуктуацией фона. Чувствительность есть предельная минимальная концентрация (или предельное количество) вещества, при котором интенсивность сигнала в некоторое число  $p$  раз превышает среднее значение колебаний (флуктуаций) фона. Число  $p$  является условным. В некоторых биохимических работах, в работах по спектральному анализу и других считают, что это число должно быть не менее  $p \geq 0,2$ , т. е. принимают во внимание лишь те опыты, в которых результаты измерений превышают колебания холостых опытов на 20%. В других случаях, вероятно, более подходящих для практики химического анализа, принимают, что  $p \geq 2$ ; таким образом, чувствительностью можно назвать минимальное количество (или концентрацию) вещества, которое вызывает сигнал с интенсивностью, вдвое превышающей колебания фона. Иногда трудно выполнить необходимые измерения для точного установления чувствительности. Так, для спектрального анализа трудно получить образец, содержащий ту же композицию металлов, но без определяемого металла. В спектрофотометрии колебания фона получаются очень малыми, если несколько раз измерять оптическую плотность, не вынимая кювет из прибора. Однако колебания фона увеличатся, если каждый раз вынимать и ставить на прежнее место кювету. Это обусловлено тем, что несколько изменяется угол наклона стенок кюветы к световому потоку. Наконец, колебания фона еще более возрастают, если повторять опыты сначала, от растворения навески.

Всякое повышение интенсивности сигнала без изменения значений фона (особенно колебаний фона) увеличивает чувствительность. Так, в спектральном

анализе чувствительность значительно увеличивается при введении некоторых солевых добавок, которые повышают электропроводность плазмы пламени и способствует возбуждению атомов определяемого элемента. В фотометрическом анализе можно увеличить чувствительность, если подобрать новый реактив, который в свободном состоянии так же поглощает свет, как и прежний реактив, но дает более интенсивно окрашенный комплекс с определяемым металлом.

Интенсивность сигнала нередко может быть увеличена применением технических средств без изменения методики. Так, при спектральном анализе можно расположить искровой промежуток значительно ближе к щели спектрографа. При фотометрическом анализе можно взять более длинную кювету или установить фотоумножитель вместо фотоэлемента. Однако при этом одновременно с увеличением интенсивности сигнала растут и колебания фона.

Наоборот, ослабление фона при той же интенсивности сигнала увеличивает чувствительность. Так, более высокая чувствительность люминесцентного анализа по сравнению с фотометрическим по существу обусловлена тем, что при люминесцентном анализе сигнал можно изменять почти при полном отсутствии фона. В эмиссионном спектральном анализе иногда переход от дугового возбуждения к искровому заметно увеличивает чувствительность только потому, что это уменьшает фон, обусловленный раскаленными твердыми частицами. В фотометрическом анализе чувствительность определения циркония значительно повышается, если вместо ализарина взять, например, ксиленоловый оранжевый. Интенсивность окраски комплексов обоих реактивов с цирконием приблизительно одинакова; однако в области максимума светопоглощения комплекса ксиленоловый оранжевый поглощает свет значительно слабее, чем ализарин.

Колебания фона нередко ограничивают работу с различными приборами. Так, на всех фотометрах и спектрофотометрах измерения крайне ненадежны при малых значениях оптической плотности. Это обусловлено колебаниями тока в цепи осветителя. Поэтому принято, что измерения оптической плотности до 0,1 можно использовать лишь для иллюстрации, но не для доказательства.

При различных методах, связанных с измерением слабых сигналов на сильном фоне, большое значение имеют приемы так называемых дифференциальных измерений. При этом, например сигнал испытуемой системы сравнивается с сигналом такой же системы, содержащей точно известное количество определяемого вещества, которое близко к содержанию его в исследуемой системе. Если фон постоянен во время опыта, но меняется от пробы к пробе, то применяют различные приемы компенсации таких изменений. Так, если при фотометрическом определении компонента А мешает компонент В собственной окраской, то испытуемый раствор сравнивают против такого же раствора, к которому прибавлены те же реактивы и. дополнительно

введено вещество, маскирующее определяемый компонент А. При этих условиях изменяющееся содержание мешающего компонента В компенсируется его изменением в растворе сравнения. Аналогично этому в пламенной фотометрии при определении кальция, которому мешает натрий, включают устройство со вторым фотоэлементом, который дает противоток, зависящий от концентрации мешающего элемента. Подобные приемы, правильно учитывая значение фона, позволяют увеличить чувствительность методов.

Наконец, уменьшение величины фона достигается предварительным разделением компонентов. В газовой хроматографии, ионном обмене, экстракции и других методах разделения с окончательным фотометрическим определением часто используют в конечной стадии сигналы той же интенсивности, как и в других методах; однако чувствительность их сильно повышается в результате устранения фона.

Точность методов анализа

Точность определения является общепринятой важной характеристикой метода.

Необходимо строго различать понятия о правильности и о воспроизводимости результатов анализа. Правильность результата характеризуется разницей  $D$  между полученным результатом ( $X$ ) и действительным содержанием  $B$  данного компонента  $D = X - B$ . Главной задачей анализа является установление истинного состава, т. е. установление величин, более близких к истинному составу.

Воспроизводимость же характеризует лишь разброс цифр вокруг некоторого среднего значения. Без хорошей воспроизводимости обычно трудно установить правильность результатов, особенно при небольшом количестве параллельных проб. Однако сама по себе воспроизводимость не является гарантией правильности результатов. Для расчета воспроизводимости берут данные  $n$  параллельных опытов, где получаются значения  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , после чего рассчитывают среднее арифметическое:

$$x = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i$$

Степень разброса отдельных значений  $x$  по сравнению со средним значением характеризует воспроизводимость. В наиболее простых случаях, когда результат получается простым сравнением, например, длины, массы, объема и т. п. с хорошо проверенными эталонами, среднее арифметическое является наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины.

В большей части химических методов анализа воспроизводимость конечного измерения не может быть единственным решающим критерием точности анализа; хорошая сходимость результатов ни в коем случае не гарантирует правильности, т. е. не говорит о соответствии между средним арифметическим и истинным содержанием. Математическая обработка



результатов может исправить влияние случайных ошибок. Однако никакая математическая обработка результатов серии параллельных определений в более или менее сложном химическом анализе не может обнаружить систематической ошибки. Поэтому экспериментатор не должен полагаться на то, что аккуратное выполнение операций, с последующей математической обработкой результатов многих параллельных анализов, может исправить возможные ошибки.

Следует помнить, что различие между случайной и систематической ошибкой часто условно. Так, например, содержание аммиака в воздухе в один из рабочих дней в лаборатории может быть случайным, однако оно неизбежно приведет к систематической ошибке во всей партии анализов при определении азота в металлах. Численная обработка данных по правилам математической статистики не позволяет обнаружить эту ошибку, потому что с этой точки зрения ошибка не случайна. Между тем, если экспериментатор внимателен и всегда помнит принципиальные основы метода анализа, он нередко может предотвратить или учесть подобную ошибку.

Наличие хрома в некоторой партии образцов боксита может быть случайным; его не предвидел геолог, ведущий разведку месторождения, не предвидели и химики, составляющие инструкцию для анализа бокситов и т. п. Однако присутствие хрома неизбежно приведет к систематической ошибке при установлении содержания алюминия и к еще более серьезной ошибке при дальнейшем технологическом процессе. Эта ошибка не исправляется расчетом воспроизводимости, между тем химик, помнящий качественный анализ, всегда сможет обнаружить и исправить подобную ошибку.

Недостаточно четкое представление о разнице между правильностью и воспроизводимостью приводит в ряде случаев ко многим недоразумениям в оценке методов и результатов анализа.

Рассмотрим несколько примеров, имеющих значение для выяснения роли случайных и систематических ошибок и соотношения между правильностью и воспроизводимостью.

При весовом определении алюминия его обычно осаждают в виде гидроксида или соединения тем или другим органическим осадителем. После прокаливания получают окись алюминия, по массе которой рассчитывают содержание алюминия. Осадок окиси алюминия гигроскопичен, особенно, если он прокаливается при недостаточно высокой температуре или находится в эксикаторе с недостаточно активным осушающим веществом. Иногда осадок после взвешивания содержит до 1% гигроскопической влаги. Между тем параллельные опыты, выполненные в одинаковых условиях, могут дать хорошую сходимость, например в пределах 0,1%. Среднее арифметическое не будет наиболее правильным и наилучшим значением измеренной величины. Наоборот, правильной может быть наименьшая величина.

При фотометрическом определении железа в виде роданида необходимо соблюдать ряд условий: одинаковую концентрацию кислоты и солей в испытуемом и стандартном растворе и т. п. Тем не менее, при полном соблюдении обычных условий работы случается, что в анализируемом материале имеются следы меди. Медь катализирует реакцию между роданидом и ионами трехвалентного железа, в результате чего часть железа восстанавливается и оптическая плотность уменьшается. Несколько последовательных измерений оптической плотности одного и того же раствора дают постепенное уменьшение значений. В этом случае среднее арифметическое не является наиболее вероятным и наилучшим значением определяемой величины; наиболее вероятным может оказаться наибольшее значение.

Несколько последовательных измерений электропроводности разбавленного раствора дают обычно возрастающие значения. Это обусловлено растворением углекислоты воздуха или солей из стекла и т. п. Наиболее вероятным значением будет не среднее, а наименьшее значение. В этом, как и в предыдущем случае, необходимо обращать внимание не на расчет квадратичной или другой формы ошибки, а на «ход», т. е. на систематическое изменение результата при изменении некоторой переменной. Этим способом можно обнаружить систематическую ошибку.

При титровании карбоната натрия соляной кислотой до бикарбоната точка эквивалентности соответствует рН 8,35. Это значение рН может быть с большей надежностью достигнуто, если брать значительное количество раствора фенолфталеина, например 10 капель 1%-ного раствора. Между тем во многих прописях рекомендуют брать обычное количество фенолфталеина; в этих условиях обесцвечивание происходит при рН 9. Теоретический расчет и эксперимент показывают, что при этом остается около 5% неоттитрованного карбоната. Результаты могут показывать отличную сходимость. Между тем среднее арифметическое значение будет неправильным.

Ошибка может быть обнаружена не математической обработкой численных результатов титрования, а физико-химическим изучением равновесий или опытами с чистым препаратом карбоната натрия. Возможен также другой прием, а именно выполнение анализа другим методом, например потенциометрическим титрованием, когда точка перегиба кривой титрования соответствует точке эквивалентности.

### **Методы установления правильности результатов**

Для оценки правильности результатов или для оценки применимости того или другого метода необходимо прежде всего тщательное обсуждение физико-химических основ метода и проведение экспериментальной работы. Существуют следующие методы установления правильности результатов:

1. Выполнение анализа того же образца другим методом. Два разных метода редко могут давать результаты с одинаковой ошибкой. Поэтому сходимость результатов двух (или более) разных методов указывает на их

правильность. Выполнение анализа двумя разными методами является обязательным условием исследования при подготовке стандартных образцов, а также при арбитражных анализах и т. п. В этих случаях необходимо использовать правила расчета воспроизводимости. Метод может считаться правильным, если его воспроизводимость характеризуется цифрами того же порядка, что и различие среднего арифметического значения, полученного каждым из методов.

Проведение анализа растворов искусственной смеси, приготовленной из чистых компонентов.

Применение метода добавок; его используют не только для проверки метода, но и непосредственно при каждом определении. Метод часто применяют в полярографии, фотометрии и др. В то же время необходимо иметь в виду, что он не всегда можете быть надежным. Так, если в реактивах, применяемых для анализа, имелась примесь того же или аналогичного компонента, тогда полученные, результаты не будут правильными. Присутствие примесей в реактивах часто можно учесть холостым опытом. Сравнение результатов анализа стандартного образца (СО) в данных конкретных условиях (реактивы, методика и т. п.) с содержанием компонентов, указанным в паспорте СО, позволяет оценить правильность выполнения анализа.

Проверка суммы всех компонентов, проверка соответствия катионов и анионов и др.

Методы расчета воспроизводимости результатов анализа. Для оценки правильности метода имеет значение не только величина отклонения  $D$ , но и положительный или отрицательный знак этого отклонения. Однако для оценки воспроизводимости любое отклонение — положительное и отрицательное — считается ошибкой в одинаковой степени. Поэтому воспроизводимость оценивают квадратичной ошибкой, так как при возведении в квадрат все величины становятся положительными.

При расчете правильность результатов нельзя выражать квадратичной ошибкой. Поэтому если известно точное содержание компонента в каком-либо материале, например по точно известной добавке, тогда поступают иначе. Так, можно рассчитать среднее отклонение от правильного результата. Однако в этом случае для характеристики метода анализа большое значение имеет знак (положительный или отрицательный) отклонения. Вместо этого можно сравнивать сумму результатов, полученных данным методом при анализе различных образцов с суммой результатов, полученных каким-нибудь стандартным методом.

После деления на число анализов получают оценку правильности метода.

Однако даже после установления правильности метода или после расчета «коэффициента поправки»\* необходимо знать также характеристику возможного разброса результатов, т. е. надо иметь оценку воспроизводимости метода. Для этого пользуются выражением квадратичной ошибки или расчетом

среднего отклонения без знака и другими приемами математической статистики.

Средняя квадратичная ошибка отдельного определения рассчитывается из разницы между отдельными наблюдениями  $x_i$  и средним арифметическим  $\bar{x}$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Для многих случаев приближенных расчетов достаточно рассчитать среднее отклонение как сумму отклонений без знака, деленную на число наблюдений  $n$ :

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{\sum|x_i - \bar{x}|}{n}.$$

При большом количестве параллельных опытов точность среднего арифметического увеличивается, т. е. ошибка становится меньшей. Среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического рассчитывают по формуле

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

так как число наблюдений  $n$  больше единицы, то значение отклонения  $\sigma_0$  всегда меньше, чем  $\sigma$ .

Правило математической статистики при аналитических работах применяют редко. Прежде всего это происходит потому, что при обычных анализах редко ведут более двух параллельных опытов, а применение правил математической статистики требует большего количества данных. Для оценки метода часто достаточно сравнить средние арифметические данные с данными, полученными при анализе, выполненном каким-либо методом, который принят, как стандартный. В некоторых случаях необходимо более строго сравнить новый метод анализа какого-либо материала с известным надежным методом. Важно установить, в какой мере случайные ошибки укладываются в допуски, установленные для данного материала при его техническом применении. Аналогичные вопросы возникают при обработке данных анализа стандартных образцов. Для точной оценки чувствительности необходимо установить значения колебаний фона.

На основании таких опытов часто: устанавливают, необходимо ли пользоваться известным стандартом, проводя его через все операции анализа, или достаточно составлять калибровочную кривую по известному раствору исходного вещества.

В других случаях вносят поправку на основании метода радиоактивных индикаторов; для этого в пробу вводят малое количество определяемого эле-

мента в виде радиоактивного изотопа, а в конце анализа, по определению общей активности, устанавливают потери.

Разброс данных, или воспроизводимость методов, т. е. вероятность получения данных, лежащих в определенных пределах, можно выразить графически в виде кривых Гаусса. На рис. 1 приведены данные анализов полупроводниковых материалов на содержание микропримесей, полученные различными методами. Из рис. 1 видно, что наиболее вероятные значения всех методов совпадают; причем это не должно быть окончательным признаком правильности всех методов, так как калибровочные графики каждого метода строились по одному и тому же стандарту, тщательно проверенному обычными методами. Методы характеризуются различным разбросом результатов. Так, для определения микроколичеств примесей спектрофотометрическим методом вероятность получения результатов с отклонением выше 10% мала. В то же время, например для спектрального анализа, вероятность правильных результатов мало отличается от вероятности получения данных с отклонением 20 отн. % и более. Радиоактивационный метод и полярографический анализ занимают промежуточное положение по разбросу результатов.

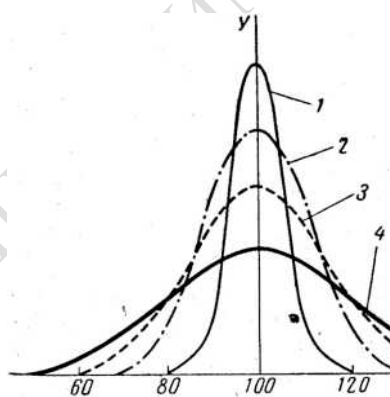


Рис. 1 Характеристика воспроизводимости различных методов:

1 — спектрофотометрия; 2 — активационный анализ; 3 — полярография; 4 — спектрография

При алгебраической обработке данных большое значение имеет величина дисперсии, которая численно равна квадрату квадратичной ошибки. Расчеты эти в известной мере условны, так как зависят от величины «доверительной вероятности», которая выбирается исследователем в зависимости от

конкретных практических соображений. Чаще всего при расчете различных констант равновесий или для оценки результатов анализа принимают «доверительную вероятность», равную 0,95. Это означает, что рассчитывают получить не более пяти отклонений от обозначенной величины при 100 опытах.

Для характеристики воспроизводимости среднего арифметического  $\bar{x}$  отмечают доверительный интервал, т. е.

$$\varepsilon = \frac{St}{\sqrt{n}}$$

Число  $t$  зависит от принятой величины «доверительного интервала» и от числа степеней свободы  $K$ , которое в обычных случаях равно числу опытов плюс единица. Английский химик Госсет, писавший под псевдонимом Стьюдент, рассчитал на основе теории вероятностей значения  $t$  для различных величин доверительного интервала и различного числа опытов. В качестве примера приводим значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности 0,95:

Число опытов . . . . . $n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Критерий Стьюдента $t$	2,7	4,3	3,2	2,8	2,56	2,45	2,37	2,3	2,26

Пользуясь приближенными расчетами, можно принять, что для числа наблюдений от 3 до 10 значение  $t = 2,5$ . В этом случае найденную величину можно выразить

$$A = \bar{x} \pm 2,5\sigma_0.$$

Пример. Предположим, что в результате шести параллельных опытов получены следующие численные значения результатов:

2,65                      2,75                      2,76    2,68    2,72    2,95.

Рассчитываем среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{2,65 + 2,75 + 2,76 + 2,68 + 2,72 + 2,95}{6} = 2,75.$$

Рассчитываем значения отдельных отклонений и их квадраты:

$\Delta$	-0,10	0,00	+0,01	-0,07	- 0,03	+0,20
$\Delta^2 \cdot 10^4$	100	0,00	1	49	9	400

Отсюда находим

$$\sigma = \sqrt{\frac{(100 + 0,00 + 1 + 49 + 9 + 400) \cdot 10^{-4}}{6 - 1}} = 0,11.$$

Далее рассчитываем среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{6}} = \frac{0,11}{2,5} = 0,04.$$

Откуда с вероятностью 0,95 конечный результат можно выразить  
 $A = 2,75 \pm 0,04 \cdot 2,5 = 2,75 \pm 0,10$ .

Для большинства случаев оценки воспроизводимости результатов или воспроизводимости метода анализа можно пользоваться более простым расчетом. При этом интервал воспроизводимости выражается через среднее отклонение от среднего результата. Среднее отклонение от среднего результата выражается делением суммы абсолютных значений отклонений (без знака) на число наблюдений:

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{0,10 + 0,00 + 0,01 + 0,07 + 0,03 + 0,20}{6} = 0,07.$$

Отсюда конечный результат будет  
 $A = 2,75 \pm 0,07$ .

Эта характеристика вполне достаточна для оценки воспроизводимости конечного результата.

Правила математической статистики позволяют в известной степени установить условия, когда можно отбросить результат, сильно отклоняющийся от ряда других. Если принять вероятность ошибки, равной 0,997, т. е. на 1000 случаев такое число встретится не чаще трех раз, то можно применять правило - «трех сигма». Это означает, что можно отбрасывать такой результат, который отличается от среднего арифметического более чем на 3  $\sigma$ .

В предыдущей серии опытов был приведен результат 2,95, который заметно отличается от других. Для него значение «трех сигма» находим из тех же данных:

$$\sigma_0 = \sqrt{400 \cdot 10^{-4}} = 20 \cdot 10^{-2} = 0,20.$$

Ранее было рассчитано, что значение  $\sigma = 0,11$ . Найденное значение  $\sigma_0$  не превышает значения «трех сигма» для среднего отклонения. Следовательно, это значение шестого опыта отбрасывать не следует.

**Правила обработки и выражения численных результатов наблюдений.** При обработке материалов различных численных наблюдений, в частности результатов анализа, нередко допускают ошибку в отношении числа значащих цифр. Принято, что число, которым выражают результаты анализа, должно характеризовать не только содержание данного компонента, но и воспроизводимость анализа. Для этого необходимо писать столько значащих цифр, чтобы только последняя была сомнительной, а предпоследняя — достоверной.

Поэтому неодинаковый смысл имеют обозначения, например: 4800 и  $480 \cdot 10^1$  и  $48 \cdot 10^2$ . Первое число можно писать в том случае, если наблюдения позволяют считать достоверной три значащие у цифры, а последнее число означает, что достоверной является только цифра 4, а цифра 8 является сомнительной, т. е. первое обозначение пишут тогда, если хотят сказать о значении  $4800 \pm 1$ , а последнее число означает воспроизводимость в пределах  $(48 \pm 1) \cdot 10^2$ .

Второе правило обработки цифрового материала в наиболее общей форме можно выразить следующим образом: конечный результат не может быть более точным, чем наименее точная цифра в цепи вычислений\*.

Это положение относится не только к измерениям в последней стадии анализа, но ко всему методу в целом. Так, например, спектральный анализ какого-либо материала не может быть более точным, чем тот химический метод, которым устанавливалось содержание данного компонента в соответствующих стандартных образцах. Самые точные приемы определения содержания компонентов в пятнах после распределительной (бумажной) хроматографии не могут исправить ошибку, связанную с нанесением очень малого объема испытуемого раствора в самом начале анализа. В частности, если вначале было нанесено на бумажную полоску,  $0,008 \pm 0,001$  мл исходного анализируемого раствора, то бесполезно выражать окончательный результат цифрами, например 35,2% первого компонента, 9,75% второго и т. д.

Конкретно при статистической обработке результатов наблюдений следует поступать так\*:

При сложении и вычитании следует сохранять в окончательном результате (и в слагаемых) знаков после запятой не более, чем их имеется в наименее достоверном числе.

При умножении и делении следует сохранять в конечном результате и во всех множителях не более значащих цифр, чем их имеется в наименее достоверном числе.

Примечание. Если в расчете имеется длинная цепь слагаемых или множителей, то рекомендуется сохранять на одну цифру больше, чем это обозначено в приведенных правилах.

Излишне большое число значащих цифр в конечном результате, а также в различных промежуточных расчетах (в таблицах и т. п.) свидетельствует не о точности результатов, а только о неумении исследователя обращаться с цифровым материалом.

**Правила графической обработки материалов наблюдений.** Графики служат основным способом выражения иногда очень сложных зависимостей между переменными, а также для нахождения особых точек систем и т. п. Обычно принято на оси абсцисс откладывать независимую переменную, а на оси ординат — ее функцию (чаще всего измеряемое свойство системы). Если кривая вычерчивается не самописцем, то необходимо отмечать точками или другими знаками экспериментальные данные или первичные результаты расчетов.



При составлении кривых по экспериментальным точкам необходимо иметь в виду физический смысл изучаемой зависимости, а также цель исследования. Наиболее важные правила графической обработки:

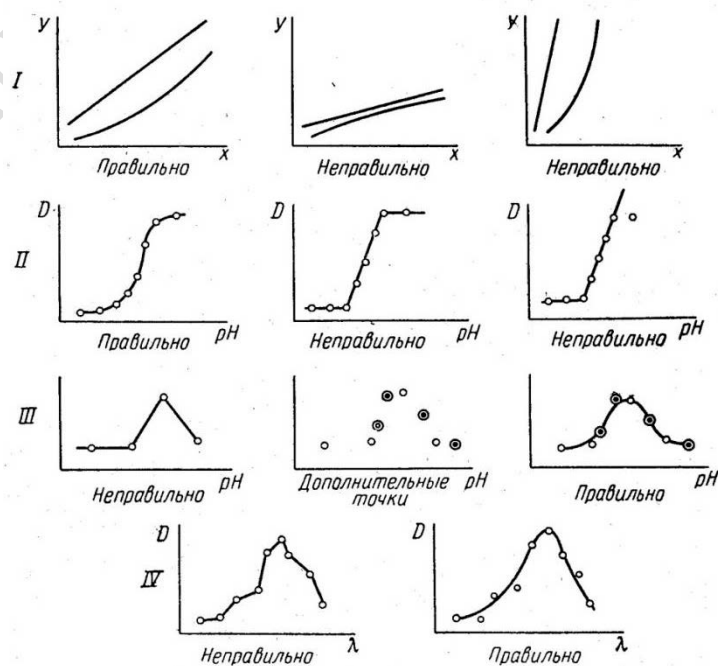
Выбор масштаба графика. Масштаб графика по обеим координатным осям должен быть выдержан в определенных соотношениях. Если на графике изображается зависимость концентрации одного компонента от концентрации другого (или их логарифмическая зависимость), то целесообразно применять одинаковый масштаб на обеих осях координат.

Однако не всегда следует соблюдать определенные соотношения между масштабами обеих координатных осей. В этом случае необходимо выбрать масштаб таким образом, чтобы увеличить надежность выводов. Иногда целесообразно, чтобы наиболее важные части зависимости  $y$  от  $x$  выражались кривой с наклоном около  $45^\circ$ . Это особенно важно при составлении калибровочных кривых.

Составление кривых по экспериментальным точкам. При составлении кривых необходимо принимать во внимание число и расположение точек, а также учитывать физический смысл зависимости.

Точный ход зависимости можно установить при помощи метода наименьших квадратов. Однако в большинстве случаев достаточно обычной хорошо продуманной графической интерполяции. Следует избегать распространенных ошибок, например не надо проводить между точками прямых линий, если для этого нет особых оснований. Если на графике получается максимум или другие особые точки, они должны быть обязательно подтверждены данными для близлежащих значений независимой переменной.

Рис. 2. Примеры правильной и неправильной графической обработки экспериментальных результатов:  
 I — калибровочный график;  
 II — зависимость оптической плотности  $D$  от  $pH$ ; III — установление оптимального  $pH$ ; IV — спектр поглощения



Нельзя делать вывод относительно максимума функции на основании одной точки; необходимо, чтобы устойчивое положение точки максимума было подтверждено по крайней мере двумя дополнительными точками справа и слева от максимума. Примеры графической обработки показаны на рис. 2.

## *Лекция 2: Реакции и процессы, используемые в аналитической химии*

1. Кислотно-основное равновесие.
2. Равновесие в растворах с участием реакций комплексообразования.
3. Равновесие в растворах с участием реакций окисления-восстановления; Равновесие осадок–раствор.

### **Ионное произведение воды и водородный показатель**

Чистая вода, не содержащая примеси, обладает вполне измеримой электропроводностью, так как молекулы ее, хотя и незначительно, все же распадаются на ионы. Вода является типичным амфотерным электролитом:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



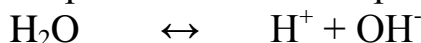
Такой процесс ионизации, воды становится понятным, если учесть, что стереохимия молекулы воды определяется конфигурацией из четырех внешних электронных пар вокруг центрального атома кислорода, из которых две пары связывающие и две неподеленные.

Из четырех внешних электронных пар, окружающих ядро атома кислорода, две пары обобществлены между ядром кислорода и двумя протонами водорода, а две пары электронов кислорода остаются неподеленными; они направлены к противоположным от протонов вершинам тетраэдра, в центре которого расположен ион кислорода. При равновесном положении ядер молекулы воды в парообразном состоянии имеют следующие характеристики: расстояние между атомами кислорода и водорода в воде равно 0,0958 нм; расстояние между атомами водорода равно 0,1515 нм; угол между атомом кислорода и атомами водорода равен 104°27'; дипольный момент молекулы воды составляет 1,86 (дебая), или  $1,86 \cdot 10^{-18}$  электростатических единиц.

При взаимной ориентации двух молекул воды вследствие притяжения протона одной из неподеленных электронных пар кислорода связь между кислородом и протоном  $\text{H}^+$ , расположенным по оси ориентации, ослабляется и становится возможным протекание реакции (рис. 3.1). Следовательно, ион водорода  $\text{H}^+$  в водных растворах существует в виде иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Однако в целях упрощения

записей в расчетах вместо  $\text{H}_3\text{O}^+$  пишут  $\text{H}^+$ , так как такая замена не влияет на результаты вычисления.

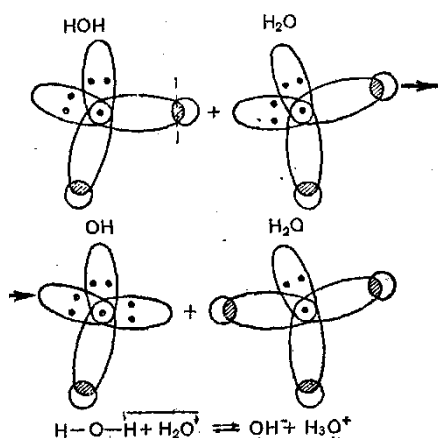
По электропроводности можно вычислить активность ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и константу ионизации воды. Ионизация воды представляет собой обратимый процесс, который схематично представляется так:



Применив к нему закон действия масс, выводят уравнение термодинамической константы ионизации:

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_a$$

$K_a$  — термодинамическая константа ионизации воды.



Экспериментально найдено, что при  $25^\circ\text{C}$   $K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . В 1 л воды содержится:  $(1000 / 18,016) 55,50$  моль воды, из которых  $1 \cdot 10^{-7}$  моль находится в ионизированном состоянии, а остальное количество воды - в виде неионизированных молекул. Зная, что концентрация неионизированных молекул воды (равная  $55,50 - 1 \cdot 10^{-7}$ ) в 555 млн. раз превосходит концентрацию ионизированных молекул, ее считают величиной постоянной.

Рисунок 1 – Взаимная ориентация двух молекул воды

Преобразуя уравнение константы ионизации воды и подставляя в него экспериментально найденную величину  $K_a$  и концентрацию неионизированных молекул, получаем:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Откуда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,50 = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ\text{C})$$

Постоянная  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , равная произведению активностей ионов водорода и гидроксидов, называется ионным произведением воды.

В химически чистой воде концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  ничтожно малы ( $1 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л), поэтому их активности практически равны концентрациям:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ\text{C})$$

Следовательно, для чистой воды, так же как и для сильно разбавленных растворов электролитов, произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов практически равно ионному произведению воды:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Ионизация воды является эндотермическим процессом, протекающим с поглощением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие ионизации смещается в сторону образования ионов, что приводит к увеличению  $K_{H_2O}$ . Концентрация ионов  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  изменяется в обратной пропорциональной зависимости относительно друг друга, но никогда не становится равной нулю:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} \quad \text{и} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

Характеризовать кислотность и основность растворов концентраций ионов водорода, выражаемых числами с отрицательными показателями степени, оказалось практически неудобным. Поэтому С. П. Зеренсен предложил реакцию водных растворов характеризовать водородным показателем :

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

В нейтральной среде  $pH = 7$  (при  $25^\circ C$ ), в кислой среде  $pH < 7$ , в щелочной среде  $pH > 7$ . Чем меньше величина  $pH$ , тем больше концентрация ионов водорода, тем больше кислотность раствора.

При анализах, а также в технологических процессах многих химических производств большое значение имеет концентрация водородных ионов. Поэтому аналитику приходится часто или определять  $pH$  растворов опытным путем, или же вычислять теоретически.

**Пример 1.** Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, если  $pH$  раствора равен 5,25.

Решение.

1.  $pH = -\lg[H^+]$ . Следовательно,  $\lg[H^+] = -pH = -5,25$ .

2.  $-\lg[H^+] = -5,25 = \lg 6,75$ ; откуда,  $[H^+] = 5,62 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л.

Гидроксильным показателем  $pOH$  называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов гидроксила:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Между  $pH$  и  $pOH$  существует соотношение, выражаемое формулой:

$$pH + pOH = 14 \quad (\text{при } 25^\circ C).$$

**Пример 2.** Вычислить  $pH$  и  $pOH$  раствора, если концентрация ионов водорода  $[H^+]$  в растворе равна  $2,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л.

Решение.

1. По концентрации ионов  $[H^+]$  находим  $pH$  раствора:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,6$$

2.  $pOH = 14 - pH = 14 - 2,6 = 11,4$ . Реакция раствора кислая.

Поскольку сильные кислоты ионизированы полностью, растворы их имеют большую концентрацию ионов водорода. Поэтому рН раствора сильных кислот вычисляется с учетом ионной силы раствора и коэффициента активности ионов водорода.

**Пример 3.** Вычислить рН 0,01 н. раствора HCl.

Решение.

1. Находим ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

2. По таблице 2.2 находим  $f_{H^+}$ . При ионной силе 0,01  $f_{H^+} = 0,91$ .

3. Зная концентрацию соляной кислоты HCl и коэффициент активности  $f_{H^+}$ , находим активность ионов водорода:

$$a_{H^+} = c_{HCl} \cdot f_{H^+} = 0,01 \cdot 0,91 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ (г-ион/л)}$$

4. Вычисляем  $p_aH$ :  $-\lg 9,1 \cdot 10^{-3} = 2,04$

$p_aH$  — показатель активности ионов водорода:  $p_aH = -\lg a_{H^+}$ . Следовательно, пользуясь понятием  $a_{H^+}$ , мы находим  $p_aH$ , а не рН раствора. Однако в большинстве учебников аналитической химии пользуются лишь понятием рН, которое вошло в науку раньше и прочно закрепилось. Понятия, же  $p_aH$  (показатель активности ионов водорода) и  $p_aOH$  (показатель активности гидроксильных ионов) являются новыми понятиями, которыми пользуются лишь в научной литературе.

Следовательно, для разбавленных растворов сильных кислот и сильных оснований приближенные подсчеты значения рН можно вести по концентрации ионов  $[H^+]$  без учета влияния ионной силы раствора.

**Пример 4.** Вычислить рН 0,01 н. раствора уксусной кислоты, константа ионизации которой равна  $1,74 \cdot 10^{-5}$ .

Решение.

1. Находим активную концентрацию ионов водорода в данном растворе.

$CH_3COOH$  — одноосновная кислота. Следовательно, 0,01 н. раствор ее будет обладать такой же молярной концентрацией, т.е. 0,01 М:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Отсюда

$$a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-} = K_a \cdot a_{CH_3COOH}$$

Так как

$$a_{H^+} = a_{CH_3COO^-}, \text{ то можно принять, что}$$

$$a_{H^+}^2 = K_a \cdot a_{CH_3COOH}, \quad a_{H^+} = \sqrt{K_a \cdot a_{CH_3COOH}}$$

CH<sub>3</sub>COOH — кислота слабая, поэтому большая часть ее молекул в растворе находится в неионизированном состоянии.

2. Коэффициент активности неионизированных молекул принимается равным единице. Следовательно:

$$a_{CH_3COOH} = [CH_3COOH] \cdot f_{CH_3COOH} = [CH_3COOH] \cdot 1 = [CH_3COOH] = 0,01 \text{ (моль/л)}$$

Отсюда

$$a_{H^+} = \sqrt{K_a \cdot [CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{17,4 \cdot 10^{-8}} = 4,17 \cdot 10^{-4}$$

Вычисляем pH:

$$pH = -\lg 4,17 \cdot 10^{-4} = -(\lg 4,17 + \lg 10^{-4}) = 3,38$$

**Вычисление pH в растворах слабых многоосновных кислот.**

Многоосновные кислоты ионизируются в несколько стадий, например ионизация угольной кислоты:



Константы ионизации угольной кислоты соответственно равны:

$$K_{1,H_2CO_2} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,50 \cdot 10^{-7} \text{ и}$$

$$K_{2,HCO_3} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку первая константа ионизации значительно больше второй, концентрация ионов водорода будет определяться в основном ионизацией угольной кислоты по первой ступени и может быть вычислена по формуле:

Например, при концентрации угольной кислоты, равной 0,01 M,

$$[H^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{45 \cdot 10^{-10}} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Итак, при вычислении pH раствора многоосновной слабой кислоты обычно принимают во внимание лишь первую ступень ионизации. Это возможно в тех случаях, когда константа ионизации кислоты по первой ступени в 1000 раз больше константы ионизации этой кислоты по второй ступени.

**Вычисление pOH и pH в растворах щелочей и оснований.**

В растворах сильных щелочей рОН вычисляется, исходя из 100 % ионизации гидроксида и учета ионной силы раствора.

**Пример 5.** Вычислить рОН и рН 0,05 н. раствора гидроксида калия.

Решение.

1. Находим активность ионов  $\text{OH}^-$  в данном растворе:



$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$$

При ионной силе 0,05  $f_{\text{OH}^-} = 0,81$ .

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot f_{\text{OH}^-} = 0,05 \cdot 0,81 = 0,0405, \text{ или } 4,05 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

2. По найденной  $a_{\text{OH}^-}$  вычислим рОН:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 4,05 \cdot 10^{-2} = 1,39$$

3.  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,39 = 12,61$

**Пример 6.** Вычислить рН раствора, содержащего 3,427 г гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 1 л.

Решение.

1. Вычислим молярную концентрацию гидроксида бария:

$$C_M = m/M = 3,427 / 171,35 = 0,02 \text{ моль/л}$$

2. Вычислим активность ионов  $\text{OH}^-$ .

Гидроксид бария — сильный электролит. Следовательно,



Концентрации ионов в растворе соответственно равны:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,02 \text{ г-ион/л}, [\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ (г-ион/л)}$$

3. Найдем  $a_{\text{OH}^-}$  с учетом ионной силы раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2) = 0,06$$

При ионной силе, равной 0,06,  $f_{\text{OH}^-} \approx 0,81$ . Следовательно,

$$a_{\text{OH}^-} = 0,04 \cdot 0,81 = 0,0324, \text{ или } 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$4. \text{pOH} = -\lg 3,24 \cdot 10^{-2} = 1,49$$

$$5. \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,49 = 12,51$$

В процессе качественного анализа часто приходится определять величину рН исследуемых растворов. Существует много методов определения рН, простейший из них индикаторный.

В учебных лабораториях качественного анализа последовательно применяют пять индикаторов, изменяющих окраску в следующих областях перехода или интервалах значений рН (табл. 1).



Таблица 1 – Область перехода и окраска кислотно-основных индикаторов в кислой и щелочной средах

Индикатор	Область перехода	Окраска	
		кислотной формы	щелочной формы
Метиловый оранжевый	3,1 — 4,4	Розовая	Оранжево-желтая
Метиловый красный	4,4 — 6,2	Красная	Желтая
Лакмус	5,0 — 8,0	Красная	Синяя
Феноловый красный	6,8 — 8,0	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,0 — 10	Бесцветная	Малиновая

Но чаще пользуются лишь тремя индикаторами: метиловым оранжевым, лакмусом и фенолфталеином. Для определения рН отдельным пробам исследуемого раствора последовательно прибавляют по 1—2 капли каждого индикатора и по изменению окраски индикаторов судят о приблизительном значении рН раствора. В настоящее время для определения рН растворов часто пользуются универсальными индикаторами — смесями из нескольких простых индикаторов, позволяющих определять величину рН в широком интервале значений с точностью до 1—2 единиц рН. Универсальный индикатор Кольтгофа состоит из смеси пяти веществ: иметиламиноазобензола, бромтимолового, метилового красного, фенолфталеина и тимолфталеина. В зависимости от величины рН индикатор принимает различные окраски (табл. 2).

Таблица 2 – Зависимость окраски индикатора Кольтгофа от рН

рН	Окраска индикатора	рН	Окраска индикатора
2	Красная	7	Желто-зеленая
3	Красно-оранжевая	8	Зеленая
4	Оранжевая	9	Сине-зеленая
5	Желто-оранжевая	10	Фиолетовая
6	Лимонно-желтая		

Универсальный индикатор применяется или в виде раствора, каплю которого смешивают на капельной пластинке с 1—3 каплями исследуемого раствора, или же в виде индикаторной бумаги. К пачке индикаторной бумаги прилагается цветная шкала, показывающая, какие краски принимает бумага при различных величинах рН. Практически рН определяется так: на полоску индикаторной бумаги наносят каплю исследуемого раствора. Полученную окраску индикаторной бумаги сравнивают с окраской шкалы и по шкале определяют рН с точностью



до единицы. Для более точного определения рН пользуются приборами Михаэлиса, Алямовского и потенциометрами, методика использования которых дается в учебниках количественного анализа и физической химии.

### Буферные системы и их значение в анализе

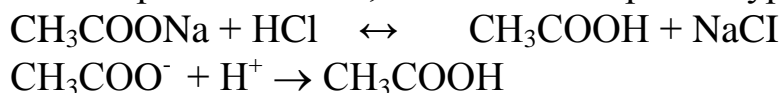
Для поддержания определенной величины рН в исследуемом растворе пользуются буферными системами.

Чаще всего в качестве буферных растворов используют смеси растворов слабых кислот и их солей, или же смеси растворов слабых оснований и их солей, или, наконец, смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения (табл. 3.3).

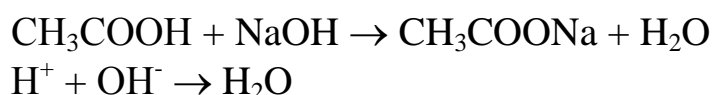
Таблица 3 – Буферные растворы, применяемые в анализе

Состав буферной смеси (при молярном соотношении 1 : 1)	Название смеси	рН
Смесь муравьиной кислоты НСООН и формиата натрия НСООНа	Формиатная смесь	3,8
Смесь уксусной кислоты СH <sub>3</sub> СООН и ацетата натрия СH <sub>3</sub> СООНа,	Ацетатная смесь	4,7
Смесь дигидрофосфата натрия NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> и гидрофосфата натрия Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Фосфатная смесь	6,6
Смесь аммиака и хлорида аммония NH <sub>4</sub> Cl	Аммонийная смесь	9,25

Способность буферных систем поддерживать постоянство рН при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания основана на том, что одна составная часть буферной системы может взаимодействовать с ионами Н<sup>+</sup> кислоты, а другая — с ионами ОН<sup>-</sup> прибавляемого основания. Вследствие этого буферная система может связывать как Н<sup>+</sup>, так и ОН<sup>-</sup> ионы приливаемых кислот и оснований и до определенного предела сохранять постоянство величины рН. Например, если к ацетатной буферной системе приливать сильную кислоту (НСl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), то пойдет реакция между ацетат-ионом и ионами водорода кислоты, что можно выразить уравнением:

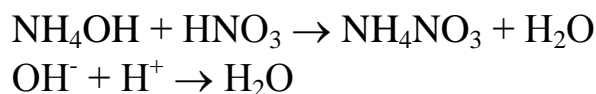


Сильная кислота (НСl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) замещается слабой уксусной кислотой, посылающей в раствор ничтожно малое количество ионов водорода. При добавлении же к ацетатной буферной системе сильной щелочи (NaOH, KOH) пойдет реакция нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием:

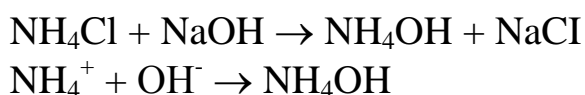


В том и другом случае в растворе существенно не изменяются концентрации ни  $[H^+]$ , ни  $[OH^-]$  ионов.

В аммиачной буферной системе протекают следующие реакции. При добавлении сильной кислоты идет нейтрализация раствора аммиака кислотой:



При добавлении сильного основания идет реакция обмена между солью и сильным основанием с образованием слабого основания  $NH_4OH$ :



### **Вычисление рН буферных растворов**

Величину рН, создаваемую тем или иным буферным раствором, можно вычислить.

*Вычисление рН буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью.*

**Пример 1.** Вычислить рН смеси уксусной кислоты с ее натриевой солью.

Решение.

1. Из уравнения константы ионизации кислоты находим концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = K \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Уксусная кислота присутствует в растворе в смеси с ацетатом натрия  $CH_3COONa$  в виде неионизированных молекул. Поэтому концентрацию молекул можно принять равной общей молярной концентрации кислоты в растворе, т. е.  $[CH_3COOH] = C_{\text{кисл}}$ . Концентрацию анионов уксусной кислоты можно принять равной концентрации соли, т. е.  $[CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}$ , так как ацетат натрия  $CH_3COONa$  — сильный электролит, диссоциирующий в растворе на 100 %. Приняв эти упрощения, получим:

2. Логарифмируя полученное уравнение и заменяя знаки логарифмов на обратные, получаем:

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}, \quad -\lg[H^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

но  $-\lg[H^+]$  есть рН, а  $-\lg K$  есть рК — силовой показатель кислоты.

Если при приготовлении буферной системы взять одинаковые концентрации кислоты и соли, то концентрация ионов водорода в таком растворе будет равна константе ионизации кислоты, так как отношение

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 1 \text{ и } [H^+] = K \cdot 1, \text{ т. е. } [H^+] = K, \text{ поэтому } pH = pK.$$

Изменяя отношение концентрации кислоты к концентрации соли, можно получить серию буферных систем с различной величиной рН.

Обычно готовят ряд буферных систем из одних и тех же компонентов, меняя лишь отношение концентрации кислоты к концентрации соли от 10 : 1 до 1 : 10. В таких растворах водородный показатель будет изменяться от  $pH = pK - 1$  до  $pH = pK + 1$ .

**Пример 2.** Сколько 0,5 М раствора ацетата натрия  $CH_3COONa$  нужно прибавить к 100 мл 2М раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$ , чтобы получить буферный раствор с  $pH = 4$ ?

Решение.

$$1. pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Откуда  $\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = pK - pH$

Подставляем числовые данные и получаем:

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - 4,00 = 0,76$$

Число  $\lg 0,76 = 5,754$ . Следовательно, отношение концентрации кислоты к концентрации соли должно быть равно 5,754 : 1.

2. Находим концентрацию кислоты в буферной системе:  
в 1000 мл 2 М раствора содержится 2 моль  $CH_3COOH$   
в 100 мл 2 М » » 0,2 моль  $CH_3COOH$

3. Зная концентрацию кислоты, находим концентрацию соли в буферной системе; она должна быть равна 0,2 : 5,754 = 0,03475 (моль).

4. Находим количество 0,5 М раствора ацетата натрия  $CH_3COONa$ , содержащего 0,03475 моль:

в 1000 мл 0,5 М раствора содержится 0,5 моль  $CH_3COONa$   
в  $x$  мл 0,5 М » » 0,03475 моль  $CH_3COONa$

$$x = \frac{0,03475 \cdot 1000}{0,5} = \frac{34,75}{0,5} = 69,5 \text{ (мл)}$$

**Пример 3.** Вычислить рН раствора, полученного путем смешивания 20 мл 0,05 М. раствора азотистой кислоты  $HNO_2$  и 30 мл 1,5 М раствора нитрита натрия  $NaNO_2$ .

Решение.

1. Находим объем раствора после смешивания кислоты  $HNO_2$  и соли  $NaNO_2$  и их концентрации в полученной смеси;

$$V = 20 + 30 = 50 \text{ (мл)}$$

$$[HNO_2] = \frac{0,05 \cdot 20}{50} = 0,02 \text{ (моль/л)}$$

$$[NaNO_2] = \frac{1,5 \cdot 30}{50} = 0,9 \text{ (моль/л)}$$

2. По табличным данным находим, что  $pK_{HNO_2} = 3,29$ .

3. Вычисляем pH:

$$pH = 3,29 - \lg \frac{0,02}{0,9} = 3,29 - \lg 0,022, \text{ или}$$

$$pH = 3,29 - (\lg 2,2 \cdot 10^{-2}) = 3,29 - (-1,66) = 4,95$$

**Пример 4.** В каких молярных соотношениях следует взять растворы солей состава  $NaH_2PO_4$  и  $Na_2HPO_4$ , чтобы получить буферную систему с  $pH = 6$ ?

Решение.

1. По условию задачи нам известна лишь величина pH. Поэтому по величине pH находим концентрацию ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+] = 6, \text{ или } \lg[H^+] = -6$$

Откуда

$$[H^+] = 10^{-6} \text{ (г-ион/л)}$$

2. В данной буферной системе в качестве кислоты выступает ион  $H_2PO_4^-$ , получающийся при диссоциации соли дигидрофосфата натрия  $NaH_2PO_4$ . Константа диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени  $K_{2, H_3PO_4} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ .

3. Зная концентрацию ионов водорода и величину константы диссоциации кислоты, вычисляем отношение концентрации кислоты к концентрации соли в данной буферной системе:

Отсюда молярное отношение солей, составляющих буферный раствор, будет равно:

$$\frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = \frac{[H^+]}{K_{2, H_3PO_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 16,1$$

**Вычисление pH буферных систем, образованных слабыми основаниями и их солями.**

Для примера возьмем аммиачную буферную систему, представляющую смесь растворов гидроксида аммония  $NH_4OH$  и хлорида аммония  $NH_4Cl$ .

1. Запишем уравнение константы ионизации  $NH_4OH$  и найдем  $[OH^-]$ :

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}, \quad [OH^-] = K_{осн} \cdot \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

2. Отсюда находим:

Зная, что  $pH + pOH = 14$ , получим:

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

**Пример 5.** Вычислить pH аммиачной буферной системы, содержащей по 0,5 M гидроксида аммония  $NH_4OH$  и хлорида аммония  $NH_4Cl$ . Как изменится pH при добавлении к 1 л этой смеси 0,1 M HCl и при добавлении к 1 л этой смеси 0,1 M NaOH и при разбавлении раствора водой в 10 раз, если  $K_{NH_4OH} = 4,75$ ?

Решение.

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 9,25$$

При добавлении к буферному раствору 0,1 M HCl концентрация  $NH_4OH$  уменьшится на 0,1 м и станет равной 0,4 M, а концентрация  $NH_4Cl$  возрастет до 0,6 M. Следовательно,

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,4}{0,6} = 9,074$$

При добавлении же 0,1 M NaOH к 1 л смеси концентрация  $NH_4OH$  увеличится до 0,6 M, а концентрация  $NH_4Cl$  уменьшится до 0,4 M, в результате этого получим:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,6}{0,4} = 9,426$$

При разбавлении буферного раствора водой в 10 раз будем иметь:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 9,25$$

**Пример 6.** Вычислить pOH и pH раствора, содержащего в 1 л 8,5 г аммиака  $NH_3$  и 107 г хлорида аммония.

Решение.

1. Находим молярные концентрации аммиака и хлорида аммония:

$$[NH_3] = \frac{8,5}{17} = 0,2 \text{ (моль/л)}$$

$$[NH_4Cl] = \frac{107}{53,5} = 0,2 \text{ (моль/л)}$$

2. Вычисляем величину pOH:

$$pOH = 4,75 - \lg \frac{0,2}{2} = 4,75 - \lg 0,1 = 5,75$$

$$pH = 14 - 5,75 = 8,25$$

### Буферная емкость

Способность буферных систем сохранять постоянство pH определяется его буферной емкостью. Она измеряется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое

необходимо добавить к 1 л буферной системы раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси. По мере добавления к буферному раствору кислоты или щелочи устойчивость раствора к изменению рН постепенно уменьшается вследствие уменьшения концентрации одного из компонентов. Чтобы действие буферной системы было достаточно эффективным, т. е. чтобы буферная емкость раствора изменялась не слишком сильно, концентрация одного компонента не должна превышать концентрацию другого компонента больше чем в 10 раз.

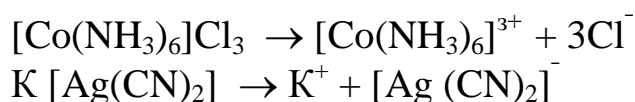
Буферные системы широко и разносторонне используются в аналитической химии. Состав буферных систем довольно разнообразен, поэтому имеется широкий выбор их. Для создания и поддержания величины рН к исследуемому раствору добавляют ту или иную буферную смесь. Так, аммиачная буферная система используется для осаждения гидроксида алюминия, который при применении чистого раствора аммиака частично растворяется в его избытке.

Ацетатный буферный раствор используется при осаждении ионов бария бихроматом калия в присутствии ионов стронция и кальция. Формиатный буферный раствор используется для осаждения ионов цинка сероводородом.

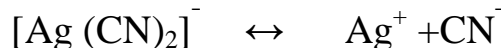
Многие аналитические реакции с органическими реактивами, характеризующиеся образованием окрашенных соединений, проводятся при строго определенной величине рН. Например, при обнаружении катиона  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксимом (реактив Чугаева) используется ацетатная буферная система с  $\text{pH} = 5$ .

### **1 Диссоциация комплексных ионов**

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя. Так, комплексы-электролиты в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Этот процесс протекает по типу диссоциации сильных электролитов:



Образовавшиеся комплексные ионы подвергаются: вторичной электролитической ионизации, которая протекает по типу слабых электролитов, т. е. в незначительной степени:



Применив закон действия масс к образовавшейся равновесной системе, получим:

$$\frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = K_{[Ag(CN)_2]^-}$$

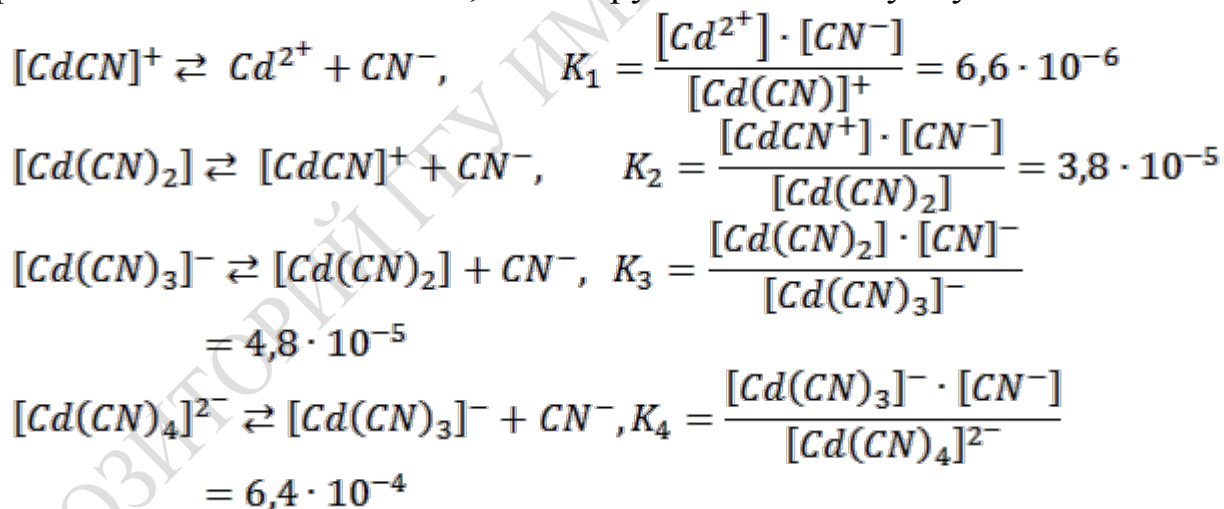
Константа ионизации комплексного иона характеризует его устойчивость и одновременно способность ионизировать на простые составляющие его ионы, вследствие этого она и получила название константы нестойкости.

С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{Ag^+} \cdot a_{CN^-}^2}{a_{[Ag(CN)_2]^-}} = K_a_{[Ag(CN)_2]^-}$$

Полученная константа называется термодинамической, константой нестойкости.

Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости. Например, для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:



Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{общ} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

$$K_{общ} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

В справочниках по химии обычно приводятся не сами константы нестойкости, а их показатели, т. е. логарифмы констант, взятые с обратными знаками.

Чтобы найти величину константы нестойкости, необходимо найти число по данному отрицательному логарифму. Например, рК 1, 2, 3, 4-



го комплексов  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  равен 17,11. Следовательно, чтобы найти число по данному отрицательному логарифму, необходимо последний преобразовать. Прделав это, получим:  $-\lg 17,11 = 18,89$ . По найденному логарифму находим число. Если  $\lg$  числа равен 18,89, то число равно  $7,76 \cdot 10^{-18}$ , которое и является общей константой нестойкости. Рассмотрим еще несколько примеров.

### Пример 1.

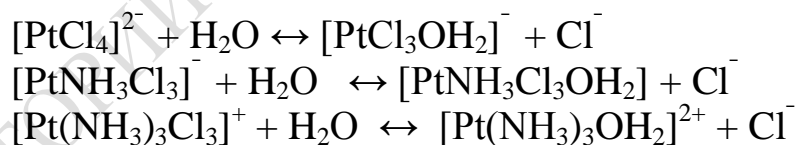
$pK$  1, 2, 3, 4, 5, 6-го комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  равен 35,21. Найти константу нестойкости.

Решение.

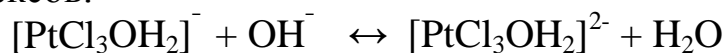
1.  $pK$  - отрицательный десятичный логарифм константы нестойкости. Следовательно,  $pK = -\lg K_{\text{нест}}$ . Отсюда  $\lg K_{\text{нест}} = -pK$ . В данном примере  $\lg K_{\text{нест}} = -35,21$ . Преобразуем отрицательный логарифм и получаем:  $\lg K_{\text{нест}} = 36,79$ ; откуда  $K_{\text{нест}} = 6,16 \cdot 10^{-36}$

Так как величина константы нестойкости очень мала, то комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  является весьма устойчивым.

Величина, обратная константе нестойкости, называется общей или суммарной константой устойчивости. Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов. Кроме равновесий процессов диссоциации, для комплексных ионов характерно наличие в растворе сольватационных равновесий, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя. Так, по данным А. А. Гринберга, комплексные ионы платины  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$  и др., вступая в реакцию обмена с водой, образуют аквакомплексы:

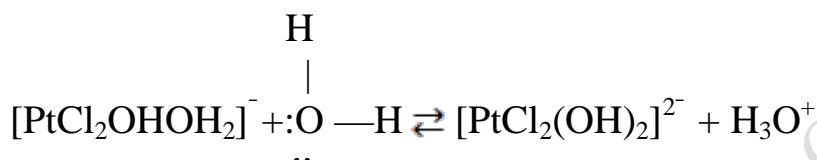
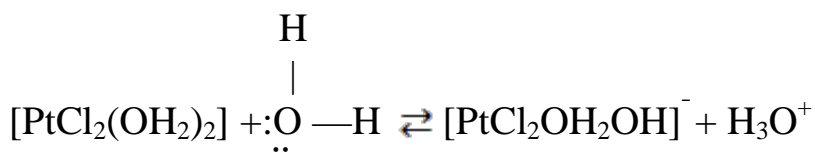
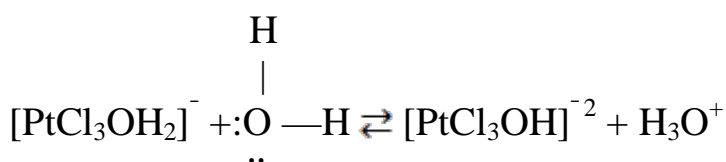


Образовавшиеся аквакомплексы представляют собой слабые кислоты, способные взаимодействовать с гидроксидами с образованием гидроксокомплексов:



Кроме этого, аквакомплексы способны вступать во взаимодействие с водой с образованием гидроксокомплексных ионов и ионов гидроксония, что приводит к установлению равновесия кислотно-основного типа





Подобно ступенчатой ионизации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия выражены более резко, чем последующие. В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационное равновесие устанавливается более медленно. Но поскольку сольватационные процессы протекают в ограниченных размерах и еще далеко не изучены, то ими обычно пренебрегают и рассматривают лишь равновесия, обусловленные процессами ионизации комплексов, и в первую очередь процессами вторичной электролитической ионизации, характеризующейся константой нестойкости комплексов.

## 2 Маскировка и разрушение комплексных ионов

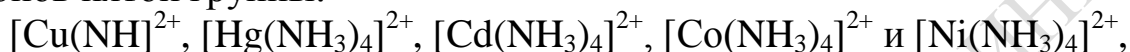
В практике качественного анализа комплексные соединения используются в качестве реагентов для открытия целого ряда катионов и анионов.

Для открытия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  пользуются гексациано-(III)ферратом калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ионов  $\text{Fe}^{3+}$  - гексациано-(II)ферратом калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ионов  $\text{Co}^{2+}$  - тетрародано-(II) меркуратом аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  и т. д.

Еще более широко используется сам процесс комплексообразования, протекающий с использованием как неорганических, так и органических реагентов, образующих с катионами комплексные и внутрикомплексные соединения.

Почти все специфические и узкоизбирательные реакции ионов, а также капельные и микрокристаллоскопические реакции основаны на образовании или окрашенных, или малорастворимых комплексов.

Процесс комплексообразования используется также для разделения аналитических групп и подгрупп катионов и отделения одних ионов от других. Так, в кислотно-щелочной системе анализа катионов шестая группа отделяется от пятой группы действием избытка гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом образуются растворимые комплексные аммиакаты легко отделяемые от осадка гидроксидов катионов пятой группы:



В практике качественного анализа известно много примеров, когда одни ионы мешают открытию других. Например, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  мешают открытию ионов  $\text{Cd}^{2+}$  действием сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ; ионы  $\text{Fe}^{3+}$  мешают открытию  $\text{Co}^{2+}$  действием роданида аммония.

Во всех этих случаях мешающие ионы или удаляются, или же маскируются. Удаление ионов из исследуемого раствора довольно сложно и требует много времени, так как необходимо их сначала осадить, а затем полученный осадок отфильтровать. Гораздо проще и быстрее проводится маскирование ионов. Сущность маскирования сводится к связыванию их в тот или иной прочный комплекс, в результате чего обычные свойства мешающих ионов перестают проявляться. Например, если к смеси катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  прилить избыток  $\text{KCN}$ , то образуются растворимые бесцветные комплексные цианиды  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  и  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Аналогичным способом маскируют ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , мешающие открытию катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для маскирования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к исследуемому раствору приливают или раствор фторида аммония, образующего устойчивый фторидный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  с  $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-17}$ , или же раствор оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , который образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  комплекс  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  с  $K_{\text{нест}} = 6,31 \cdot 10^{-21}$ .

Еще более устойчивый комплекс образуется при приливании избытка ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), или комплексона – 3 с  $K_{\text{нест}} = 7,94 \cdot 10^{-26}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии избытка ЭДТА не образуют с роданид-ионами окрашенного комплекса  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , а также не образуют осадка с гидроксидами  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . Таким образом, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  перестают мешать открытию  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  характерными для них реакциями.

Ионы  $\text{Ag}^+$  легко маскируются избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который с  $\text{Ag}^+$  образует комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  с  $K_{\text{нест}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$ . В полученном растворе

серебро не открывается ни хроматом калия, ни хлоридом калия, но легко открывается действием бромида калия, иодидом калия и сероводородом.

При помощи ЭДТА можно произвести маскировку ионов  $Pb^{2+}$  и в присутствии их открыть ион  $Ba^{2+}$  действием хромата калия или дихромата калия, так как  $K_{\text{нест}} Pb_{\text{ЭДТА}} = 9,12 \cdot 10^{-19}$ , в то время как,  $K_{\text{нест}} Ba_{\text{ЭДТА}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

Одним из наиболее универсальных маскирующих агентов является трифосфат натрия  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ . Он образует растворимые комплексы со многими катионами, в том числе с  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$  и др. Все эти катионы в присутствии трифосфата натрия не осаждаются гидроксидами  $NaOH$ ,  $KOH$ , аммиаком, фосфатами, карбонатами и боратами. Однако трифосфат натрия не может замаскировать осаждение сульфидов  $Ag^+$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , так как эти катионы образуют с серой более прочные связи, чем с кислородом.

В реакциях маскирования большое значение имеют относительная концентрация и комплексообразующие свойства как самого маскируемого иона, так и маскирующего реагента. Устойчивость комплекса, содержащего замаскированный ион, определяется отношением величины его константы нестойкости к произведению растворимости соединений, которые могут образоваться при взаимодействии комплекса с используемыми реагентами. Чем меньше растворим осадок, тем меньше величина его произведения растворимости, тем труднее найти маскирующий реагент, способный предотвратить образование осадка.

Например, используя аммиак, можно замаскировать ион  $Ag^+$  в реакциях с хроматами  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и с хлоридом калия  $KCl$ ; используя цианид-ионы, можно замаскировать серебро в реакциях с бромидом калия  $KBr$  и с иодидом калия  $KI$ , но нельзя замаскировать его в реакциях с сероводородом  $H_2S$  и с сульфидом аммония  $(NH_4)_2S$ , так как  $PP_{Ag_2S} = 6,3 \cdot 10^{-50}$ , а  $K_{\text{нест}} [Ag(CN)_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$ .

Все рассмотренные примеры относились к маскированию катионов, но этот же метод можно использовать и для маскирования анионов. Так, цианид-ион маскируется при введении в раствор ионов  $Hg^{2+}$ , с которыми он образует недиссоциирующее соединение - цианид ртути  $Hg(CN)_2$  и комплекс  $[Hg(CN)_4]^{2-}$  с  $K_{\text{нест}} = 3,09 \cdot 10^{-42}$ .

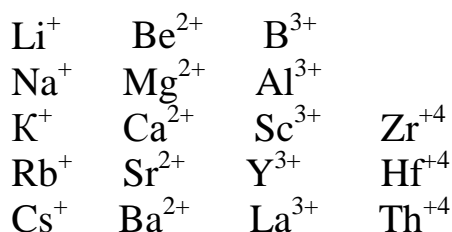
Сульфит-ион  $SO_3^{2-}$  не обнаруживает многих своих свойств в присутствии формальдегида, образуя с ним продукт присоединения.

### 3 Органические реагенты, их классификация и применение в анализе

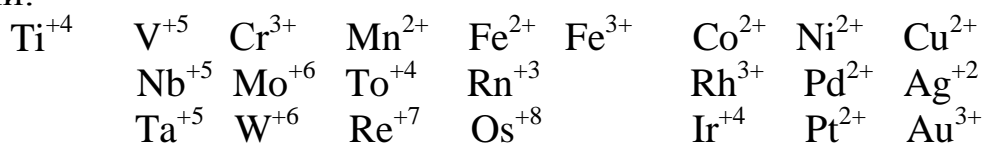
Органические реагенты находят все более и более широкое применение как в качественном, так и в количественном анализе. Это объясняется тем, что они обладают высокой чувствительностью и селективностью своего действия. Данные вещества широко используются как в обычном пробирочном методе анализа, так и в капельном, фотометрическом и хроматографическом методах анализа. В гравиметрическом (весовом) анализе они применяются в качестве реагентов-осадителей, обладающих большой молекулярной массой, при относительно небольшом содержании осаждаемого иона, что значительно повышает точность гравиметрических определений; в титриметрическом (объемном) анализе - в качестве рабочих титрованных растворов, с помощью которых быстро и точно определяется значительное число катионов. На использовании органических реагентов-комплексонов основана комплексометрия. Еще большее количество органических реагентов используется в качестве различных индикаторов.

После работ Л. А. Чугаева в Советском Союзе и за рубежом проведена огромная работа по выявлению специфичности функциональных групп органических реагентов. С этой же целью классифицированы катионы металлов по их электронной конфигурации, в которой катионы металлов в зависимости от их электронной структуры подразделены на три основные группы, отражающие химико-аналитические свойства их.

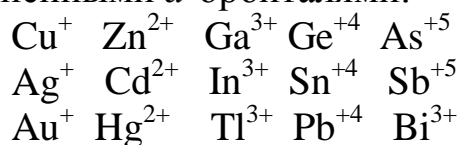
1. Ионы с электронной конфигурацией благородных (инертных) газов:



2. Ионы переходных металлов с частично заполненными *d*- или *f*-орбиталями:



### 3. Ионы с заполненными *d*-орбиталями:

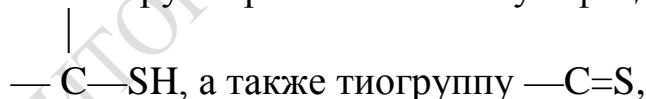


Многочисленными исследованиями установлено, что катионы, имеющие электронные конфигурации благородных (инертных) газов, предпочтительно реагируют с кислородсодержащими лигандами, включающими следующие функциональные группировки атомов в молекулах органических реагентов: карбоксильную, карбонильную, гидроксильную, фенольную и оксихиноидную, или их сочетания. Примером органических реагентов, содержащих названные функциональные группировки атомов, могут служить ализарин, алюминон, магнезон, родизонат натрия и др.

Катионы переходных металлов образуют более устойчивые комплексы с лигандами, содержащими поляризующиеся группировки атомов типа первичной  $\text{—NH}_2$ , вторичной  $=\text{NH}$  и третичной  $=\text{N—}$  аминогрупп, нитрозогруппы  $\text{—N=O}$ , азогруппы  $\text{—N=N—}$ , гидразогруппы  $\text{—NH—NH—}$ , оксимной группы  $\text{—C=NOH}$ , или же с соединениями, содержащими гетероциклические атомы азота.

Примером органических реагентов на катионы переходных металлов могут служить диметилглиоксим, купрон, дипиридил, оксихинолин, комплексон (III) и др.

Катионы с заполненными *d*-орбиталями и катионы, имеющие инертную  $s^2$ -пару электронов, также предпочтительно взаимодействуют с легкополяризующимися лигандами, содержащими следующие функциональные группировки атомов: сульфгидрильную группу



или же с органическими реагентами, содержащими сочетание этих группировок с аминогруппами. Примером таких индикаторов являются дитизон, диэтилдитиокарбамат, рубеановая кислота, тиоцетамид, тионалид и др.

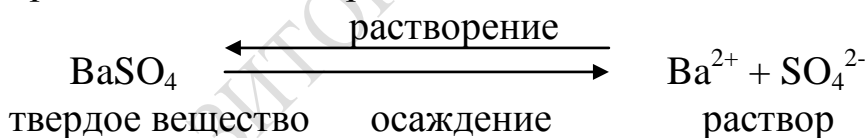
Однако необходимо отметить, что названные типы лигандов, предпочтительные для отдельных групп катионов, не имеют абсолютного значения. Наоборот, все лиганды взаимодействуют со всеми ионами металлов в степени, зависящей от природы донорных групп лиганда. Поэтому многие органические реагенты вступают во взаимодействие с катионами первой, второй и третьей групп, т. е. с катионами, имеющими различные электронные конфигурации.

Изучая реакции органических реагентов с неорганическими ионами физико-химическим методом (треугольная диаграмма «Состав - свойство»), Ф. М. Шемякин установил, что, наибольшее значение имеет специфичность условий реакции, а не специфичность реагентов. Меняя условия проведения реакций, находя оптимальные концентрации реагирующих веществ, рН раствора, температуру, условия осаждения и растворения, а также используя процессы сорбции и ионного обмена, можно подобрать для каждого элемента специфические условия его определения наиболее характерными органическими реагентами.

### Произведение растворимости

При изучении качественного анализа приходится постоянно иметь дело с реакциями осаждения и растворения осадков и пользоваться *произведением растворимости*. Чтобы разобраться в этом понятии, рассмотрим пример. Малорастворимую соль сульфат бария  $BaSO_4$ , поместим в стакан с водой. При соприкосновении соли с водой начинается процесс растворения, механизм которого можно представить так; ионы  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , составляющие поверхностный слой кристаллической решетки сульфата бария, будут притягивать дипольные молекулы воды и, взаимодействуя с ними, начнут переходить в раствор в виде гидратированных ионов. Гидратированные ионы по мере накопления будут сталкиваться с поверхностью кристаллов осадка и, испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов его, будут в какой-то степени дегидратироваться и осаждаться.

Следовательно, процесс растворения — обратимый процесс, сопровождающийся процессом осаждения:



Протекание взаимно противоположных процессов приводит к состоянию динамического равновесия, при котором скорость осаждения ионов становится равной скорости растворения осадка. При наступлении равновесия концентрация гидратированных ионов в растворе перестает расти, а оставшийся осадок твердой фазы - уменьшаться. Получается насыщенный раствор. Характерной особенностью процессов, протекающих в гетерогенной системе, является то, что столкновения между ионами растворенного вещества и кристаллами осадка происходят лишь на поверхности фаз, а не по всей толще реагирующих веществ.

По закону действия масс скорость растворения твердого вещества ( $v_1$ ) прямо пропорциональна величине поверхности твердого тела ( $p$ ),

$$\text{т. е.} \quad v_1 = k \cdot p,$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $p$  — величина поверхности твердой фазы.

При установившемся равновесии и постоянной температуре величину поверхности твердой фазы можно считать постоянной, равной 1. Тогда можно принять, что  $v_1 = k_1$  т. е. что скорость растворения зависит только от природы растворяемого электролита.

Скорость осаждения ионов на поверхности кристаллов будет пропорциональна поверхности твердой фазы, концентрации и скорости движения ионов в растворе. Так как поверхность твердой фазы равна 1, то скорость осаждения ( $v_2$ ) будет определяться концентрацией и скоростью движения ионов, т. е. активностью ионов ( $a$ ). Следовательно,

$$v_2 = k_2 \cdot a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

При установившемся равновесии скорость осаждения равна скорости растворения  $v_2 = v_1$ , следовательно,  $k_2 \cdot a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = k_1$

Перенеся константы скорости в правую часть уравнения, получим:

$$a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Коэффициенты пропорциональности  $k_1$  и  $k_2$  при постоянной температуре — величины постоянные, следовательно, и отношение их есть величина постоянная. Обозначим отношение  $k_1/k_2$  через ПР и тогда получим окончательное выражение:

$$a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$$

Так как константа ПР характеризует способность электролита растворяться и равняется произведению активностей ионов в растворе, то ее назвали *произведением растворимости*. При постоянной температуре произведение растворимости — величина постоянная, характерная для каждого электролита.

Произведение растворимости электролита, состоящего из большего числа ионов, чем бинарный, равно произведению активностей всех его ионов, например:  $\text{ПР}_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}$

Произведение растворимости электролитов, посылающих в раствор по несколько одноименных ионов, равно произведению активностей ионов, взятых в степенях, равных соответствующим коэффициентам, например:  $\text{ПР Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = a^3 \text{Pb}^{2+} \cdot a^2 \text{PO}_4^{3-}$ .

Если в выведенном уравнении  $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$  заменить активности ионов произведением молярных концентраций их на коэффициент активности, то получится уравнение:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Так как сульфат бария — малорастворимый электролит, то молярные концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в насыщенном растворе весьма малы. А это значит, что и силы межионного взаимодействия также малы и практически не оказывают влияния на подвижность и химическую активность ионов. Поэтому без заметной погрешности можно объяснить, что  $f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ .

Отбросив коэффициент активности ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , получим приближенное уравнение, которым обычно и пользуются на практике:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Хорошо растворимые электролиты посылают в раствор большое количество ионов, между которыми начинает проявляться электростатическое взаимодействие и взаимодействие ионов с ионами воды. В этом случае коэффициенты активности ( $f$ ) будут меньше единицы, поэтому заменять активность ионов их концентрациями нельзя. Не рекомендуется заменять активность ионов концентрациями и в отношении малорастворимых электролитов, когда, кроме них, в растворе присутствуют другие сильные электролиты, повышающие ионную силу раствора и тем самым оказывающие влияние на величину коэффициентов активности.

Однако в практике качественного анализа, где вычисления, основанные на произведении растворимости, не требуют большой точности, часто пользуются упрощенными, приближенными формулами и при вычислениях среднерастворимых электролитов, не считаясь с вытекающей отсюда погрешностью.

Произведение растворимости имеет большое значение в аналитической химии. Применение его позволяет разобраться в целом ряде весьма сложных процессов, а именно: в процессах образования и растворения осадков, в действии одноименного иона на растворимость, понять сущность солевого эффекта, разобраться в процессах дробного осаждения ионов и т. д.

По растворимости в воде все электролиты условно подразделяются на три группы: малорастворимые, с растворимостью, меньшей  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; среднерастворимые, с растворимостью, меньшей  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; хорошо растворимые, с растворимостью, большей  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.



## Влияние одноименных и других ионов на растворимость электролитов. Солевой эффект.

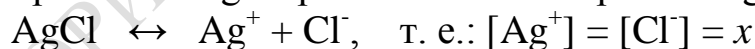
Если к насыщенному раствору электролита прилить раствор другого электролита, содержащего общий, или одноименный, ион, то произведение концентраций ионов превысит величину произведения растворимости, раствор станет пересыщенным, а пересыщенные растворы при стоянии выделяют часть растворенного вещества в виде осадка. Например, если к насыщенному раствору сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  будем приливать понемногу концентрированный раствор серной кислоты, все время перемешивая содержимое цилиндра палочкой, то через некоторое время выпадает белый кристаллический осадок сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ . Таким образом, в полном согласии с правилом произведения растворимости растворимость сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  в присутствии серной кислоты оказывается меньшей, чем в чистой воде. То же самое происходит и в других случаях, т. е. растворимость электролитов понижается при введении в их раствор каких-либо сильных электролитов с одноименным ионом.

Сделаем количественный расчет влияния одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.

**Пример 1.** Вычислить растворимость хлорида серебра  $\text{AgCl}$  в чистой воде и в 0,01 н. растворе хлорида калия  $\text{KCl}$  без учета и с учетом коэффициентов активности.

Решение.

1. Вычислим молярную растворимость хлорида серебра  $\text{AgCl}$  в воде. Произведение растворимости:  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ . Примем молярную растворимость  $\text{AgCl}$  равной  $x$ . Растворение  $\text{AgCl}$  отражает схема:



$$x = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,334 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

2. Вычислим растворимость  $\text{AgCl}$  в 0,01 М растворе  $\text{KCl}$  без учета коэффициентов активности. Примем концентрацию ионов серебра, получающихся при растворении  $\text{AgCl}$ , равной  $x$ . Тогда концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  будет равна: 0,01 г-ион/л за счет диссоциации хлорида калия  $\text{KCl}$  и  $x$  г-ион/л за счет растворимости хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , а всего  $(0,01 + x)$  г-ион/л. Следовательно,

$$[\text{Ag}^+] = x, \quad [\text{Cl}^-] = (0,01 + x)$$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = x \cdot (0,01 + x) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Так как величина  $x$  в выражении концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  по сравнению с 0,01 очень мала, то ею можно пренебречь и написать полученное уравнение в следующем виде:

$$x \cdot 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad \text{в } 0,01 \text{ л раствора.}$$

Отсюда  $x = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-8}$  (моль/л)

Вычислим растворимость  $\text{AgCl}$  в  $0,01 \text{ M}$  растворе  $\text{KCl}$  с учетом коэффициентов активности.

Найдем ионную силу раствора  $\mu$  она будет определяться концентрацией ( $\text{KCl}$ ) в растворе. Концентрации же ионов  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$ , получающихся при растворении  $\text{AgCl}$ , так малы, что не будут влиять на величину ионной силы раствора. Следовательно.

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] 1^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

. По таблице 2.2 находим, что для  $0,01 \text{ н.}$  раствора

$$f_{\text{K}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,90$$

$$x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,01 \cdot 0,90^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,0081} = 220 \cdot 10^{-10}, \text{ или } 2,20 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

Сопоставляя молярную растворимость хлорида серебра в воде и в  $0,01 \text{ M}$  растворе хлорида калия  $\text{KCl}$ , мы видим, что растворимость  $\text{AgCl}$  в  $0,01 \text{ M}$  растворе  $\text{KCl}$ , вычисленная без учета коэффициентов активности приблизительно в 750 раз меньше, чем в чистой воде, а при вычислении с учетом, коэффициентов активности приблизительно в 600 раз меньше, чем в чистой воде:

Следовательно, прибавление одноименных ионов оказывает влияние на растворимость малорастворимых электролитов и способствует более полному осаждению твердой фазы, что и используется в анализе.

### *Солевой эффект*

Солевым эффектом называется повышение растворимости малорастворимых солей в системе осадок — раствор при добавлении к ним других сильных электролитов. Установлено, что растворимость сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  увеличивается при добавлении к его насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с осадком, растворов нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$ , и притом тем сильнее, чем больше концентрация добавляемой соли.

Растворимость хлорида таллия  $\text{TlCl}_3$  увеличивается при добавлении сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , а растворимость сульфата серебра  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  сильно увеличивается при добавлении

азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , несколько меньше при добавлении нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и еще меньше при добавлении нитрата калия  $\text{KNO}_3$  (рис. 4.1).

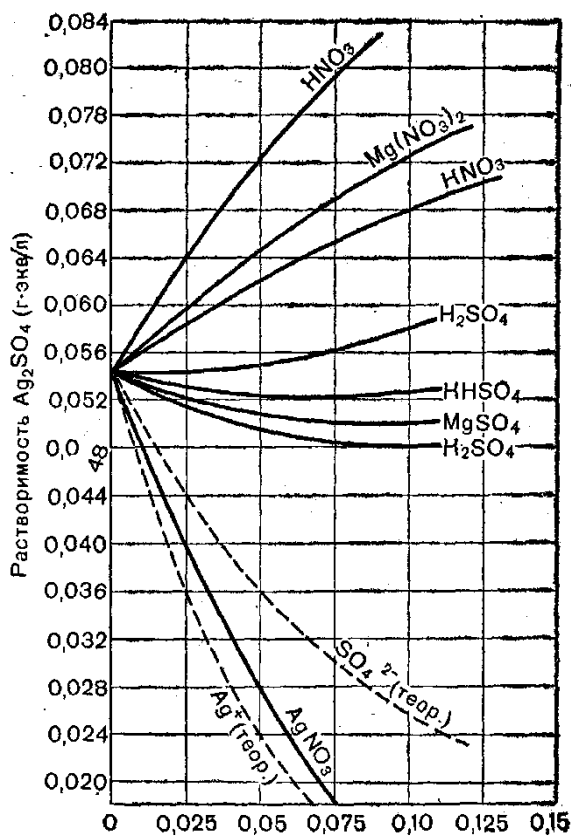


Рисунок 2 – Влияние кислот и солей на растворимость  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

Это приводит к тому, что растворимость малорастворимого электролита становится больше величины произведения растворимости данного электролита в чистой воде.

Таким образом, по теории сильных электролитов солевой эффект обусловлен уменьшением коэффициентов активности вследствие повышения ионной силы раствора при добавлении посторонних электролитов. Так как величина ионной силы раствора зависит не только от концентрации, но и от величины зарядов ионов, то разные электролиты, прилитые в одинаковом количестве, дают разный солевой эффект.

### Образование и растворение осадков

Произведение растворимости позволяет по концентрациям реагирующих веществ рассчитывать возможность образования и растворения осадков при протекании реакций обмена, а также вычислять полноту осаждения определяемых ионов.

Допустим, что мы смешиваем раствор соли свинца с любым растворимым хлоридом, например  $\text{KCl}$ . При этом ионы свинца, сталкиваясь с хлорид-ионами, будут образовывать среднерастворимый электролит хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$ . Однако выпадение осадка будет зависеть от произведения активностей ионов  $a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$  в растворе и величины произведения растворимости хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$ , равной  $1,6 \cdot 10^{-5}$ .

Если произведение активностей ионов свинца и хлорид-ионов будет превышать величину  $\text{PP}_{\text{PbCl}_2}$ , осадок  $\text{PbCl}_2$  будет выпадать, а при обратном соотношении осадок хлорида свинца образовываться не будет. Рассмотрим пример.

**Пример 1.** Выпадет ли осадок при смешивании 0,05 М раствора ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  с 0,5 М раствором хлорида калия  $KCl$ ?

Решение.

1. Концентрации ионов свинца и хлора в момент сливания будут равны:

$$[Pb^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}, [Cl^-] = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

2. Произведение концентрации ионов в этом случае равно:

$$[Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2,5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,56 \cdot 10^{-3}$$

Полученная величина почти в 100 раз превышает величину произведения растворимости хлорида свинца ( $1,6 \cdot 10^{-5}$ ). Поэтому раствор окажется пересыщенным в отношении данной соли и часть хлорида свинца выпадет в осадок.

При протекании реакций обмена осадок трудно- и среднерастворимых электролитов образуется в том случае, если произведение концентраций (произведение активностей) ионов в растворе превышает величину его произведения растворимости при данной температуре. Однако выпадение осадка может начаться не сразу после сливания соответствующих растворов, а спустя некоторое время, так как при сливании растворов могут образоваться пересыщенные растворы, которые лишь при стоянии или при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой выделяют осадок.

При использовании в анализе амфотерности гидроксидов необходимо знать интервал рН, в котором происходит образование и полное осаждение их.

**Пример 2.** При какой величине рН начнется осаждение гидроксида цинка из 0,1 М раствора его соли, если  $PP_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ .

Решение.

1. Напишем уравнение произведения растворимости гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$ :

$$PP_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-18}$$

2. Найдем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{PP_{Zn(OH)_2}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-1}}} = 8,42 \cdot 10^{-9} \text{ (г-ион/л)}$$

3. По концентрации  $[OH^-]$  находим величину рОН;

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 8,42 \cdot 10^{-9} = 8,075$$

4. Зная величину рОН, находим рН:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8,075 = 5,925 \approx 5,9$$

Итак, осаждение гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  из 0,1 М раствора соли цинка начинается при рН, равном 5,9.

**Пример 3.** При какой величине рН осаждение гидроксида цинка будет практически полным?

Решение.

1. Из уравнения произведения растворимости гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  находим концентрацию  $[OH^-]$ , учитывая, что осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона не будет превышать  $1 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л.

2. Но концентрации  $[OH^-]$  находим рОН:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 2,665 \cdot 10^{-6} = 5,57$$

3. Зная рОН, вычисляем рН:

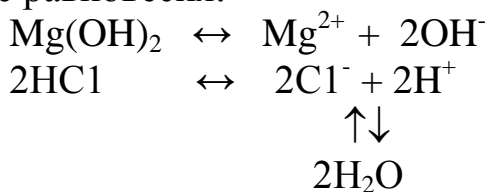
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,57 = 8,43$$

Не меньшее значение в анализе имеет и перевод малорастворимых осадков в раствор.

Допустим, что необходимо растворить осадок гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ , для того чтобы открыть ион  $Mg^{2+}$  в растворе. Раствор, соприкасающийся с осадком, является насыщенным относительно гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ . А это значит, что произведение концентраций ионов  $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$  равно  $6,0 \cdot 10^{-10}$ . Чтобы растворить осадок, необходимо тем или иным способом нарушить равновесие между осадком и раствором:  $Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ .

осадок  раствор

Лучший прием - связывание одного иона в слабоионизирующее соединение. В данном примере, если к раствору прилить кислоты, то ионы водорода взаимодействуют с гидроксид-ионами; тем самым нарушается состояние равновесия:



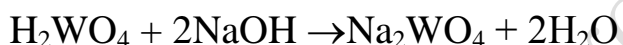
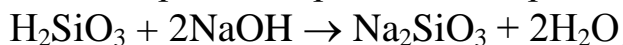
В результате протекания этих реакций осадок будет растворяться.

Такого же результата можно добиться путем введения в раствор соли аммония, ионы аммония будут связывать гидроксид-ионы в слабоионизирующее соединение:

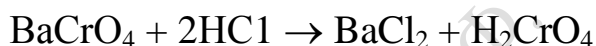


Однако растворяющее действие солей аммония значительно слабее, чем минеральных кислот. Это объясняется тем, что гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  диссоциирует значительно сильнее, чем вода, и потому связывание гидроксильных ионов ионами аммония происходит не в полной мере. В солях аммония растворяются лишь некоторые, более растворимые основания ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и им подобные).

Малорастворимые основания ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др.) легко растворяются в минеральных кислотах, но не растворяются в солях аммония. Малорастворимые кислоты типа  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , нерастворимые в воде и минеральных кислотах, легко растворяются в 2 н. растворе гидроксида натрия с образованием растворимых солей, например:



Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в сильных минеральных кислотах или в сильных кислотах-окислителях. например:



Малорастворимые соли сильных кислот, например сульфаты щелочноземельных металлов и свинца ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ), галогениды серебра ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ) и др., нерастворимые в минеральных кислотах и щелочах, приходится переводить в другие соединения.

Малорастворимые оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др. сплавляют с гидросульфатом натрия  $\text{NaHSO}_4$ , или гидросульфатом калия  $\text{KHSO}_4$ , или же с пиросульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Для этого берут около 20—50 мг хорошо измельченного оксида, помещают в микротигель, добавляют около 0,2 — 0,5 г одной из названных солей и тщательно перемешивают. Затем полученную смесь нагревают (700 °С) до расплавления смеси и получения прозрачного расплава. Если расплавленная масса затвердеет, то после охлаждения добавляют 3—5 капель концентрированной серной кислоты и вновь повторяют сплавление. Остывший плав растворяют при нагревании в воде. Для ускорения растворения можно добавить несколько капель серной или соляной кислоты. Если плав не растворяется в воде и при добавлении кислот, то вещество содержит или кремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , или силикаты, или же диоксид олова  $\text{SnO}_2$ , или сульфаты бария, стронция, свинца. В кислотах не растворяются оксид сурьмы (III)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , дисульфид олова  $\text{SnS}_2$ ; они растворяются только при продолжительной обработке их царской водкой или смесью Комаровского (концентрированная  $\text{HCl}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Для растворения диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и силикатов, не разлагаемых кислотами, пользуются или методом сплавления их с карбонатом натрия и последующей обработкой плава соляной кислотой, или же фтороводородной кислотой.

Исследуемое вещество растирают в тончайший порошок, смешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или со смесью карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и нагревают на горелке до образования прозрачной массы. Затем платиновый тигель переносят в пламя паяльной горелки и прокаливают в течение 10—15 мин. Чтобы сплавленная масса легко отставала от стенок тигля, его помещают в фарфоровую чашку с холодной дистиллированной водой. Полученный плав обрабатывают хлороводородной кислотой  $\text{HCl}$ . Выделившуюся метакремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  отделяют центрифугированием, а фильтрат анализируют отдельно.

При обработке силикатов фтороводородной кислотой реакцию ведут в присутствии концентрированной серной кислоты и при нагревании:

$$\text{KtSiO}_3 + 6\text{HF} \rightarrow \text{KtF}_2 + \text{SiF}_4 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

После 2—3-кратного выпаривания смеси и полного удаления четырехфтористого кремния  $\text{SiF}_4$  оставшийся осадок растворяют в воде и проводят анализ раствора.

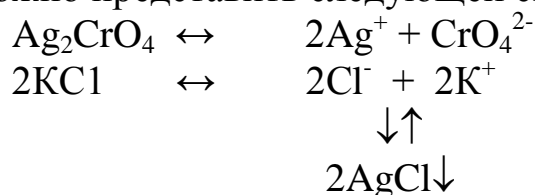
Для растворения труднорастворимых солей часто пользуются реакциями комплексообразования.

### **Превращение одних малорастворимых электролитов в другие**

В качественном анализе довольно часто приходится производить превращение одних малорастворимых электролитов в другие. Указанные процессы можно понять, исходя из произведения растворимости. Например, если к равновесной системе, состоящей из насыщенного раствора и осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , прилить избыток раствора  $\text{KCl}$  и содержимое взболтать, то кирпично-красный осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  превращается в белый творожистый осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$

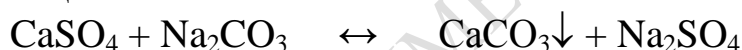
Причину этого превращения понять нетрудно. Раствор над осадком  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  содержит ионы  $\text{Ag}^+$  и анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ . При добавлении раствора  $\text{KCl}$  ионы  $\text{Ag}^+$  будут сталкиваться с анионами  $\text{Cl}^-$ , а так как растворимость  $\text{AgCl}$  во много раз меньше, чем растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , то концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе окажется достаточной, чтобы превысить величину произведения растворимости хлорида  $\text{AgCl}$ , который и выпадет в осадок. Удаление ионов  $\text{Ag}^+$  из раствора в виде  $\text{AgCl}$  делает этот раствор ненасыщенным в отношении  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , вследствие чего осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  будет растворяться. Перешедшие в раствор ионы  $\text{Ag}^+$  вновь будут связываться ионами  $\text{Cl}^-$  и переходить в

осадок. При наличии избытка KCl этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  не растворится, а  $\text{AgCl}$  не перейдет в осадок. Процесс превращения хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в хлорид серебра  $\text{AgCl}$  можно представить следующей системой равновесий:



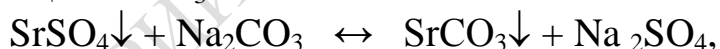
По такой же схеме происходит превращение и других малорастворимых электролитов в другие, еще менее растворимые.

Большое практическое значение имеет растворение малорастворимых осадков, например сульфатов бария, стронция и кальция. Сульфаты названных катионов, как соли сильной кислоты, нерастворимы ни в кислотах, ни в щелочах. Чтобы растворить сульфаты, их сначала превращают в карбонаты, которые легко растворяются даже в уксусной кислоте. Превращение сульфатов в карбонаты производят действием концентрированного раствора карбонатов натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагревании. При этом имеет место следующая реакция:



Эта реакция идет легко и практически до конца в направлении слева направо, так как  $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$  равно  $4,8 \cdot 10^{-9}$ , почти в 5000 раз меньше  $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ , равного  $2,37 \cdot 10^{-5}$ .

Труднее происходит превращение сульфата стронция  $\text{SrSO}_4$  в карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ :



так как разница произведений растворимости  $\text{PP}_{\text{SrCO}_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$  значительно меньше, чем для соответствующих солей кальция.

Если сопоставить величину  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  и  $\text{PP}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ , то может показаться, что превратить сульфат бария в карбонат бария нельзя. И действительно, реакция эта сама по себе не идет, так как слабая угольная кислота не может вытеснить из солей более сильную серную кислоту, да и растворимость сульфата бария меньше растворимости карбоната бария. Но если учесть закон действия масс и действовать на осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  большим избытком карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то можно вызвать смещение равновесия слева направо и получить осадок карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ :



Осадок карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  образуется тогда, когда произведение растворимости его окажется превышенным, т. е.



$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > \text{PP}_{\text{BaCO}_3}$$

В этом неравенстве концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  определяется растворимостью  $\text{BaSO}_4$  и равна:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{PP}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Следовательно, мы можем увеличивать только концентрацию ионов  $[\text{CO}_3^{2-}]$  и добиваться, чтобы отношение  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} / [\text{CO}_3^{2-}]$ , стало меньше отношения  $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} / [\text{SO}_4^{2-}]$ , т.е.:

Преобразуя полученное неравенство, мы можем написать;

Подставив в это неравенство числовые значения произведений растворимости, получим:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}}, \text{ т. е. } \frac{51 \cdot 10^{-10}}{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 46,4 (\text{раза})$$

Итак, для осуществления превращения  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  необходимо, чтобы концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе в 46,4 раза превышала концентрацию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Добиться этого вполне возможно, так как молярная растворимость  $[\text{BaSO}_4]$  весьма мала; следовательно, и  $[\text{SO}_4^{2-}]$  в растворе тоже очень мала и равна  $10^{-5}$  г-ион/л. Значит, для превращения  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  достаточно иметь раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с концентрацией  $46,4 \cdot 10^{-5}$ , или  $4,64 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Практически же пользуются 1 - 1,5 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Однако, несмотря на применение концентрированного раствора соды, превращение сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  в карбонат бария  $\text{BaCO}_3$  до конца не происходит, так как в системе устанавливается равновесие между ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . В момент, когда отношение  $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] = 46,4$ , превращение  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  останавливается. Чтобы довести реакцию до конца, раствор, содержащий карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сливают с отстоявшегося осадка. К осадку приливают новую порцию карбоната натрия, нагревают до кипения и после отстаивания осадка сливают раствор с вновь образовавшимися сульфат-ионами. Итак, действуя избытком соды и выводя из реакционной смеси анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , добиваются полного превращения в карбонат бария. Однако подобные реакции возможны лишь при не очень большом различии величин произведений растворимости. В то время как превращение малорастворимых электролитов в еще менее растворимые идет сравнительно легко, превращение же малорастворимых электролитов в более растворимые протекает значительно труднее, а при превышении

ПР в  $10^6$  раз практически не происходит совсем, как например переход  $\text{AgI}$  ( $\text{ПРАgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) в  $\text{AgCl}$  ( $\text{ПРАgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ).

### Лекция 3: Методы разделения и концентрирования

1. Основные методы разделения и концентрирования, их выбор и оценка, общие принципы.
2. Разделение катионов на группы сульфидным, кислотнo-щелочным и аммиачно-фосфатным методами. Групповые реагенты анионов.
3. Экстракция. Сущность метода. Важнейшие экстракционные системы. Закон распределения.

Под методами разделения понимается совокупность характерных химических и физических процессов и способов их осуществления. Сам по себе процесс, например, разделения веществ между двумя жидкими фазами еще не является методом разделения.

Общепринятая классификация методов разделения и концентрирования до сих пор отсутствует. При совместном рассмотрении различных методов чаще всего приходится сталкиваться или с их простым перечислением. Или с объединением в группы по какому-либо формальному признаку вне общей классификации. При систематизации методов разделения в простейшем случае в качестве отправной точки берут принадлежность метода к той или иной области науки, породившей его: химические, физико-химические, физические методы.

Из методов разделения, основанных на однократном равновесном разделении веществ, наибольшее практическое значение имеет экстракция. Экстракция является одним из наиболее надежных, весьма эффективных и распространенных методов концентрирования и разделения веществ. Исследование и применение экстракции - ведущее, быстро развивающееся направление в современной химии.

Под экстракцией понимают как сам процесс распределения веществ между двумя фазами, так и метод разделения, основанный на этом процессе. В наиболее общем случае можно рассматривать фазовые равновесия в системах жидкость- жидкостей, жидкость - газ. Возможны самые различные варианты жидких фаз: вода и водные растворы, органические растворители и растворы в них других органических соединений, расплавы солей и металлов, расплавы твердых при нормальных условиях органических соединений. Метод газовой экстракции (система жидкость- газ и реже твердое тело - газ) имеет более узкое назначение - для анализа газообразных и легколетучих соединений в конденсированных фазах, и отличается от обычной экстракции только тем, что в качестве экстрагента используют газ, не мешающий аналитическому определению газообразных примесей.

На распределении веществ между двумя жидкими фазами основаны многие близкие к экстракционным методы, например бумажная и колоночная распределительная хроматография. В распределительной хроматографии одна из фаз, органическая или водная, закреплена на инертном носителе, а другая движется. Этим достигается многократность обмена между фазами. Особое значение приобретает извлечение различных соединений металлов из водных растворов в несмешивающиеся с ними органические растворители.

Экстракция осуществляется путем 1) приведения растворов (ионов металла и экстрагента) в контакт (смешения); 2) механического разделения фаз; 3) регенерации экстрагента.

Области применения экстракции весьма разнообразны. Экстракция дает возможность отделить даже незначительные количества примесей от основы, что особенно важно при получении и анализе материалов высокой чистоты, разделении радиоизотопов, очистке биологических материалов и т. п. Реже применяют экстракцию для отделения основы от следов и, как правило, лишь в тех случаях, когда не удастся выделить примесей. Макрокомпоненты экстрагируют обычно в виде комплексных металлгалогенидных кислот (например, железо из HCl-растворов диэтиловым эфиром) или координационно-сольватационных солей. Микропримеси чаще экстрагируют в виде внутрикомплексных соединений, реже - в виде комплексных металлокислот.

Эффективна экстракция и при разделении компонентов, обладающих близкими свойствами, в той числе высококипящих веществ и азеотропных смесей. Экстракцию широко используют для повышения чувствительности определений многими химическими и физико-химическими методами анализа. Значительную роль экстракция играет при изучении равновесий в растворах, процессов комплексообразования и вообще при исследовании состояния веществ в растворах.

Такие достоинства экстракции, как универсальность, экспрессность, простота осуществления, быстрота, низкие рабочие температуры, доступность, отсутствие сложной аппаратуры, сравнительно небольшая (или даже отсутствие) соэкстракция, и другие, делают экстракцию весьма эффективным методом концентрирования микропримесей и разделения веществ. К настоящему времени разработаны методы экстракции почти всех элементов и многих классов соединений как для препаративных целей, так и в технологии, особенно ядерной.

Экстракцию можно использовать как для абсолютного, так и для относительного концентрирования. Относительное экстракционное концентрирование, при которой достигается обогащение, т. е. уменьшается соотношение между макро- и микрокомпонентами, более важно для анализа.

В практике химического анализа экстракцию применяют либо только как метод разделения; выделенный элемент при этом (при необходимости экстракт предварительно минерализуют) определяют любым обычным методом, либо в сочетании с последующим определением (экстракционно-

фотометрические, экстракционно-полярографические и другие, так называемые комбинированные методы). Определение интересующего элемента можно производить как в водной, так и в органической среде.

Определение микропримесей представляет собой актуальную задачу в связи с возросшими требованиями к чистоте материалов и необходимостью аналитического контроля окружающей среды. Для определения следовых количеств пригодны только методы, позволяющие обнаружить примеси массой  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  г, а иногда и до  $10^{-14}$  г. Наибольшее значение имеют физические методы анализа: атомно-адсорбционный, нейтронно-активационный, рентгенофлуорисцентный и некоторые другие.

Основные задачи при определении макрокомпонентов:

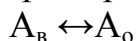
- 1.Использование очень малых навесок или объемов пробы при значительных содержаниях в них определяемых компонентов;
- 2.Анализ больших по массе или по объему проб для установления содержания в них следовых количеств веществ.

Для решения первой задачи помимо указанных физических методов анализа пригодны методы ультрамикрoанализа, в том числе ультрамикрoхимический анализ. Он представляет собой совокупность приемов использования специальной аппаратуры для работы с ультрамалыми объемами растворов. Для решения второй задачи в качестве предварительной операции используют концентрирование. Оно необходимо в тех случаях, когда нужно увеличить концентрации микрокомпонентов для последующего анализа или отделить следовые количества определяемых компонентов от основных или других микрокомпонентов. При абсолютном концентрировании микрокомпоненты переводят из большего объема в меньший.

Как следует из определения, концентрирование всегда связано с разделением и перераспределением веществ по различным фазам, поэтому все методы, пригодные для разделения, используют для концентрирования. При выборе метода концентрирования руководствуются природой объекта и его химическим составом, последующим методом анализа, продолжительностью проведения всех операций, обеспеченностью всем необходимым оборудованием и т.п.

Различают групповое и индивидуальное концентрирование. При групповом концентрировании за одну операцию выделяют совместно несколько микрокомпонентов; при индивидуальном - из образца выделяют один микрокомпонент за одну операцию или за несколько последовательных. Концентрирование осуществляют либо удалением основы, либо выделением микрокомпонентов. Первый способ предпочтительнее тогда, когда основа одноэлементна (например, металл) или проста по химическому составу (например, вода). разделение вещество экстракция соосаждение. Экстракция позволяет концентрировать как примеси группы веществ, так и отдельные вещества. Метод универсален, прост в оформлении. Позволяет производить концентрирование веществ.

Экстракция – процесс перевода вещества из водной фазы в органическую. Экстракция – сложный физико-химический процесс. При столкновении водного раствора вещества А с каким-нибудь растворителем, который не смешивается или ограниченно смешивается с водой растворенное вещество А будет распределяться между двумя растворителями и спустя некоторое время в такой системе установится равновесие:



где  $A_B$  и  $A_O$  – вещество А в воде и в органическом растворителе соответственно.

Процесс переноса растворимого вещества из одной жидкой фазы в другую, которая с ней не смешивается или ограниченно смешивается, называют жидкость – жидкостным распределением или распределением между двумя жидкостями.

Количественно этот процесс характеризуется законом распределения Нернста-Шилова, в соответствии с которым отношение концентраций растворенного вещества в обеих фазах при постоянной температуре является постоянным и не зависит от концентрации растворенного вещества:

$$D = C_{A_O} / C_{A_B},$$

где :  $D$  – коэффициент распределения;

$C_{A_O}$  – аналитическая (то есть суммарная) концентрация всех форм вещества А в органической фазе ;

$C_{A_B}$  – аналитическая концентрация всех форм вещества А в водной фазе.

Величина  $D$  сохраняет постоянное значение лишь в отсутствие процессов диссоциации, ассоциации, полимеризации и других преобразований растворенного вещества.

При подстановке в выражение коэффициенту распределения активностей вещества А в органической фазе и в водном растворе вместо их концентраций, коэффициент распределения будет оставаться постоянным в широкой области концентраций, поскольку процессы ассоциации и прочие будут формально учтены коэффициентами активности. Однако при невысоких концентрациях вещества А коэффициент распределения  $D$  и так сохраняет удовлетворительную постоянность и часто применяется как главная характеристика распределения вещества.

*Иногда выражения закона распределения предоставляют виду*

$$D = C_{A_O} / C_{A_B}^n,$$

в котором  $n$  – подбирают эмпирически.

В простейшем случае  $n$  характеризует степень полимеризации растворенного вещества в органическом растворителе.

Отношение активности вещества в одной определенной форме (например,  $ML_n$ ) в фазе органического растворителя к его активности в водной фазе называют константой распределения  $K_D^T$ :

$$K_D^T = a_{(MLn)_o} / a_{(MLn)_B} = [MLn]_o * f_{(MLn)_o} / [MLn]_B * f_{(MLn)_B} = K_D^P * f_{(MLn)_o} / f_{(MLn)_B}.$$

Коэффициент и константа распределения связаны с растворимостью вещества.

В самом простом случае, когда вещество в обеих фазах существует в одной и той же форме (например, в виде недиссоциированных молекул), константа и коэффициент распределения равны отношению растворимостей вещества в органическом растворителе и в воде. Действительно, если в систему из воды и органического растворителя, который не смешивается с ней, ввести твердое вещество до насыщения, то концентрация вещества в каждой фазе будет равна растворимости этого вещества в соответствующем растворителе и, соответственно,

$$D = (S_A)_o / (S_A)_B,$$

где  $(S_A)_o$  - растворимость вещества в органическом растворителе,

$(S_A)_B$  - растворимость в воде.

Основные количественные характеристики экстракции.

Экстракция – это один из случаев жидкость - жидкостного распределения, когда из водного раствора вещество извлекается в органический растворитель.

Реагент, который образует соединение, которое потом экстрагируется, называется экстракционным реагентом, а органический растворитель, использующийся для экстракции или раствор экстракционного реагента в органическом растворителе, называют экстрагентом.

Для улучшения физических (плотность, вязкость) или экстракционных свойств экстрагента в него нередко прибавляют растворитель – инертный органический растворитель или используют смесь растворителей.

Важной характеристикой экстракции является фактор (или степень) извлечения

$$R = n(A) / n(A)_{нач},$$

где  $n(A)$  – количество вещества в органической фазе;

$n(A)_{нач}$  - начальное количество вещества в водном растворе.

Очевидно, что:

$$n(A) = [A]_o * V_o,$$

$$n(A)_{нач} = C_A^o * V_B = [A]_B * V_o + [A]_B * V_B,$$

где  $C_A^o$  – концентрация вещества A в начальном водном растворе.

Тогда, фактор извлечения будет иметь вид:

$$R = [A]_o * V_o / ([A]_o * V_o + [A]_B * V_B).$$

Поделим числитель и знаменатель полученного выражения на  $[A]_B * V_o$  и найдем:

$$R = ([A]_o / [A]_B) / ([A]_B / [A]_B + V_B / V_o) = D / (D + V_B / V_o),$$

где  $D = [A]_o / [A]_B$ ,  $r = V_o / V_B$ ,

Тогда  $R = D / (D + 1/r)$ .

Это уравнение относится к однократной экстракции и остается справедливым при многократном повторении этой операции. Степень извлечения при  $m$  – кратной экстракции:

$$R_m = 1 - ( 1 / ( D_* r + 1 )^m ) .$$

Физический смысл данного уравнения состоит в том, что целесообразнее экстрагировать маленькими порциями растворителя несколько раз, чем 1-2 раза большими порциями экстрагента. Степень извлечения возрастает по мере увеличения числа операций  $m$  при данном объеме экстрагента.

### **Системы качественного анализа**

**Сульфидная система анализа катионов.** В основе классической сульфидной системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов и карбонатов. На основании различной их растворимости катионы элементов делятся на пять аналитических групп. Наиболее полно сульфидная система анализа катионов представлена в учебнике А. П. Крешкова «Основы аналитической химии».

К первой аналитической группе относятся катионы щелочных металлов:  $K^+$ ,  $Na^+$ , а также катионы  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$ . Она не имеет общего (группового) реагента. Каждый катион этой группы открывается своими характерными реакциями, проводимыми в определенной последовательности.

Вторая аналитическая группа включает катионы щелочноземельных металлов:  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Они осаждаются общим групповым реагентом – карбонатом аммония  $(NH_4)_2CO_3$  в аммиачном буферном растворе (смеси  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ ) в виде нерастворимых в воде карбонатов  $MeCO_3$ . Катионы второй аналитической группы не осаждаются сульфидом аммония и сероводородом.

К третьей аналитической группе относятся катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др. Они осаждаются из нейтральных или щелочных растворов ( $pH = 7-9$ ) общим групповым реагентом – сульфидом аммония  $(NH_4)_2S$  в виде нерастворимых в воде сульфидов и гидроксидов.

Третья группа катионов подразделяется на две подгруппы. В первую подгруппу входят катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др., не рассматриваемые в данном пособии. Катионы этой подгруппы осаждаются групповым реагентом – сульфидом аммония  $(NH_4)_2S$  в аммиачном буферном растворе в виде гидроксидов. Вторая подгруппа – ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др. Катионы этой подгруппы осаждаются групповым реагентом – сульфидом аммония  $(NH_4)_2S$  в виде сульфидов.

Катионы третьей аналитической группы не осаждаются сероводородом из кислого раствора в виде сульфидов.

К четвертой аналитической группе катионов относятся ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  и др. Все катионы

четвертой группы осаждаются сероводородом в кислой среде при pH 0,5 в виде сульфидов. Сульфиды их практически нерастворимы в воде и в разбавленных минеральных кислотах. Общий групповой реагент-сероводород  $H_2S$  в присутствии соляной кислоты. На основании различной растворимости сульфидов четвертой группы в растворе сульфида натрия  $Na_2S$ , а также в растворе полисульфида аммония  $(NH_4)_2S$ , четвертую группу подразделяют на две подгруппы: подгруппу меди, включающую катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др., и подгруппу мышьяка, включающую катионы  $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{+4}$  и некоторые другие. Сульфиды подгруппы меди не растворяются в растворе сульфида натрия и в растворе полисульфида аммония. Сульфиды подгруппы мышьяка хорошо растворяются в сульфиде натрия с образованием тиосолей.

Тиосоли представляют собой соли соответствующих тиокислот, последние образуются при замещении ионов кислорода в кислородных кислотах ионами серы. Например, при замещении ионов кислорода ионами серы в мышьяковой кислоте  $H_3AsO_4$  получается тиомышьяковая кислота  $H_3AsS_4$ ; в сурьмяной кислоте – тиосурьмяная кислота  $H_3SbS_4$  и т. д. При действии на осадок сульфидов катионов пятой группы сульфидом натрия  $Na_2S$  получают тиосоли, например:



Тиосоли хорошо растворимы в воде и поэтому легко отделяются от осадка сульфидов подгруппы меди фильтрованием.

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы  $Ag^+$ ,  $[Hg_2]^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др. Хлориды их нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах. Групповой реагент – 2 н. раствор соляной кислоты.

Деление катионов на пять аналитических групп значительно упрощает проведение анализа и дает возможность, действуя групповыми реагентами в определенной последовательности, проводить систематический анализ смесей катионов.

Систематический ход анализа катионов в сульфидной системе начинается с осаждения катионов пятой группы 2 н. раствором соляной кислоты и последующим отделением, и определением состава осадка хлоридов. Затем осаждаются четвертая аналитическая группа катионов действием сероводорода в солянокислой среде. Выпавший осадок сульфидов отфильтровывают, промывают и анализируют. После отделения катионов пятой и четвертой групп осаждаются и отделяются катионы третьей аналитической группы. Осаждение ведут свежеприготовленным раствором сульфида аммония в аммиачно-буферном растворе при pH = 7-9. Выпавший осадок гидроксидов и



сульфидов отфильтровывают и анализируют на катионы третьей группы.

Раствор солей катионов первой и второй аналитических групп выпаривают при добавлении уксусной кислоты. При этом сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  разлагается, а избыток накопившихся солей аммония удаляют. Затем катионы второй группы осаждаются действием карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в присутствии аммиачно-буферного раствора ( $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Осадок карбонатов отфильтровывают и анализируют, а в оставшемся фильтрате открывают катионы первой группы.

Классическая сульфидная система анализа катионов в течение длительного времени изменялась и совершенствовалась, однако до сих пор она имеет следующие недостатки.

Растворимость сульфидов ряда катионов третьей и четвертой аналитических групп близка, поэтому разделение катионов неполное. Осаждение сульфидов четвертой группы нередко сопровождается соосаждением катионов третьей группы. Например, с сульфидом олова в значительном количестве соосаждаются сульфиды никеля и кобальта, а с сульфидом кадмия – сульфид цинка, что нередко приводит к полной или частичной потере соосаждающихся катионов. Открытие катионов первой группы в конце всех операций также иногда приводит к неточным результатам, так как их концентрация в растворе вследствие многократного разбавления становится недостаточной, что и приводит к потере того или иного катиона.

Для проведения полного анализа катионов затрачивается много времени (до 25-30 ч), что не соответствует требованиям современного производства. В процессе работы применяется сероводород, получение и использование которого связано с организацией специально оборудованной комнаты.

Из других систем анализа катионов необходимо отметить аммиачно-фосфатную систему.

#### ***Аммиачно-фосфатная система анализа катионов***

Аммиачно-фосфатная система анализа катионов разработана и апробирована на кафедре аналитической химии МХТИ имени Д. И. Менделеева. В этой системе все катионы делят на пять аналитических групп.

К первой аналитической группе относятся катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , не имеющие группового реагента.

Ко второй аналитической группе относятся катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и  $\text{V}^{3+}$ , осаждаемые в виде фосфатов групповым реактивом – гидрофосфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

в сильной аммиачной среде. В зависимости от отношения фосфатов к уксусной кислоте вторая аналитическая группа катионов делится на две подгруппы. К первой подгруппе относятся катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , фосфаты которых растворимы в уксусной кислоте. Ко второй подгруппе относятся катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ , фосфаты которых нерастворимы в уксусной кислоте.

К третьей аналитической группе относятся катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , фосфаты которых растворимы в растворе аммиака с образованием аммиакатов типа  $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ .

К четвертой аналитической группе относятся катионы  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ . Ионы олова и сурьмы при нагревании с азотной кислотой образуют нерастворимые осадки метаоловянной  $H_2SnO_3$  и метасурьмяной  $HSbO_3$  кислот. Соединения мышьяка (III) при нагревании с азотной кислотой окисляются до мышьяковой кислоты  $H_2AsO_4$ . В процессе образования метаоловянной кислоты  $H_2SnO_3$  из анализируемого раствора адсорбируются фосфат-анионы  $PO_4^{3-}$  и арсенат-анионы  $AsO_4^{3-}$ , которые оказываются в осадке катионов четвертой группы в виде адсорбционного соединения метаоловянной кислоты с мышьяковой и фосфорной кислотами.

К пятой аналитической группе относятся катионы  $Ag^+$ ,  $[Hg_2]^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , осаждаемые соляной кислотой в виде малорастворимых хлоридов. По числу определяемых катионов аммиачно-фосфатная система анализа аналогична кислотно-щелочной системе, но по методике проведения анализа она сложнее, и экспериментатор имеет меньше возможностей для проведения дробных реакций, ускоряющих ход анализа.

#### **Кислотно-щелочная система анализа катионов**

По кислотно-щелочной системе анализа катионов, внедренной в практику учебной работы педагогических институтов С. Д. Бесковым и О. А. Слизковской, катионы металлов на основании их отношения к соляной и серной кислотам, а также к растворам едких щелочей и аммиака делят на шесть аналитических групп (табл. 1.3).

Положительные стороны системы следующие: в кислотно-щелочной системе анализа катионов использованы основные свойства элементов: отношение их к кислотам и щелочам, амфотерность гидроксидов и способность элементов к комплексообразованию.

Аналитические группы катионов кислотно-щелочной системы в большей степени соответствуют группам периодической системы элементов Д. И. Менделеева и лишь частично представляют собой соединения катионов элементов, относящихся к разным группам.

Затрата времени на лабораторные занятия сокращается минимум на 30-40 % по сравнению с сульфидной системой анализа.

Следует отметить и отрицательные стороны ее. Кислотно-щелочная система еще недостаточно разработана; она пока ограничивается анализом катионов, предусмотренных программой аналитической химии педагогических институтов. Требуется более глубокое исследование свойств гидроксидов катионов четвертой и пятой групп и условий их осаждения и разделения.

### **5 Систематический и дробный ход анализа**

В исследуемом растворе может присутствовать не один катион, а несколько. Причем многие катионы дают сходные реакции и мешают открытию друг друга. Например, с гидротартратом натрия реагируют не только ионы калия, но и ионы аммония; с дигидроантимонатом калия реагируют ионы натрия и магния и т. д. Поэтому для открытия ионов калия необходимо сначала выяснить, есть ли в растворе ионы аммония.

Отсюда следует, что нельзя проводить реакции на отдельные ионы в произвольно выбранной последовательности. Их нужно комбинировать таким образом, чтобы к тому времени, когда мы приступаем к «открытию» какого-либо иона, все ионы, мешающие опыту, были бы удалены. Последовательность реакций, удовлетворяющая этому требованию, называется систематическим ходом анализа, при котором катионы отделяются не по одному, а целыми группами. Применение групповых реагентов и осаждение элементов целыми группами имеет большое значение. При этом сложная задача анализа катионов или анионов распадается на ряд более простых задач. Кроме того, если какая-нибудь группа катионов отсутствует, то групповой реагент укажет нам это. Однако применение групповых реагентов во многих случаях связано с длительными и кропотливыми операциями осаждения, фильтрования, промывания осадков, повторного растворения и т. д., занимающими много времени. Поэтому в настоящее время больше уделяется внимания дробным реакциям, т. е. таким реакциям, при помощи которых можно обнаружить интересующий нас ион в присутствии других ионов. Для проведения дробных реакций требуются специфически или избирательно действующие реагенты.

Поэтому дробное открытие ионов производится обычно в два приема: сначала путем подходящих реакций выделяют определяемый ион или же маскируют ионы, мешающие его открытию, а затем с помощью характерной реакции убеждаются в присутствии определяемого иона и приблизительно (на глаз) определяют его количество (очень много, много, мало, следы).

	Аналитические группы					
	<b>I</b> K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>II</b> Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , [Hg <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<b>III</b> Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , (Pb <sup>2+</sup> )	<b>IV</b> Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , As <sup>5+</sup> , As <sup>3+</sup> , (Sb <sup>3+</sup> )	<b>V</b> Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup>	<b>VI</b> Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
Характеристика групп	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и в кислотах	Гидроксиды амфотерны; растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н. раствор HCl	2 н. раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH	Избыток 25 % раствора NH <sub>4</sub> OH	Избыток 25 % раствора NH <sub>4</sub> OH
Характер получаемых соединений	Раствор K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Осадок AgCl, PbCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Осадок BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> (PbSO <sub>4</sub> )	Раствор AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ; SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ; (SbO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )	Осадок Mg(OH) <sub>2</sub> , Mn(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Bi(OH) <sub>3</sub> , HSbO <sub>2</sub> , HSbO <sub>3</sub>	Раствор [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>

Таблица 1 – Кислотно – щелочная система анализа катионов

Приоритет в создании дробного анализа принадлежит советским химикам. Особенно много сделал в этой области Н. А. Тананаев, который в 1950 г. издал книгу «Дробный анализ». Этот вид анализа выгодно отличается от систематического анализа быстротой своего выполнения. Он позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Особенно большое значение дробный анализ имеет при определении ограниченного числа ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен. В этом случае нет необходимости в полном анализе исследуемого образца, требуется лишь установить наличие или

отсутствие в нем определенных компонентов. Дробные реакции легко воспроизводимы, их можно повторять несколько раз.

#### Лекция 4: Методы количественного анализа

1. Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.
2. Прямые и косвенные методы определения.
3. Важнейшие неорганические и органические осадители.

##### 1 Сущность гравиметрического анализа

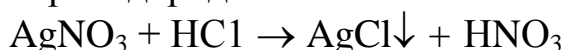
В основе гравиметрического анализа лежит закон постоянства состава, по которому отношение массы элементов, входящих в состав вещества, всегда одинаково, и закон эквивалентов, по которому массы элементов, участвующих в реакции, всегда обнаруживают постоянное и неизменное отношение друг к другу.

Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента, радикала или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.

Определение начинается с взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (**осаждаемая форма**), которое затем отделяют от маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством высушивания или прокаливания в устойчивое соединение вполне определенного состава (**весовая форма**).

Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах.

Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра. Для этого нужно взять точную (аналитическую) навеску этой соли. Допустим, отвешено 0,2549 г. Соль растворяют в воде и ион серебра осаждают хлороводородной кислотой:



Полученный осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах. Допустим, масса весовой формы при этом оказалась равной 0,2148 г. Находят массу серебра в осадке:

143,35 г AgCl содержат 107,90 г Ag  
 0,2148 г AgCl » x г Ag

$$x = \frac{0,2148 \cdot 107,90}{143,35} = 0,1617 \text{ (г)}$$

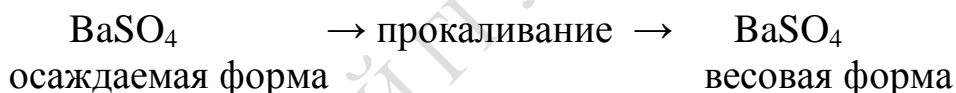
Следовательно, в навеске 0,2549 г нитрата серебра содержалось 0,1617 г серебра.

Далее находят содержание серебра:  
 0,2549 г AgNO<sub>3</sub> содержат 0,1617 г Ag

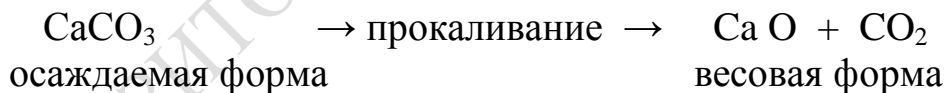
$$100 \text{ г AgNO}_3 \quad \gg \quad y \text{ г Ag}$$

$$y = \frac{0,1617 \cdot 100}{0,2549} = 63,44 \text{ (г)}, \text{ т.е. } 63,44 \%$$

**Осаждение.** При осаждении, если не соблюдать определенные условия, форма осадков может получиться различная. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться мелкокристаллические, проходящие через фильтр и сильно загрязняющиеся осадки. Полученные осадки в ходе анализа приходится прокалывать. При прокаливании осадки химически изменяются. Именно поэтому в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы. В некоторых случаях осаждаемая и весовая формы по своему составу одинаковы:



В других случаях осаждаемая и весовая формы имеют различный состав:



Как осаждаемая, так и весовая формы должны отвечать определенным требованиям.

**Требования, предъявляемые к осаждаемой форме.**

1. Малая растворимость - не более  $1 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$  моль/л.
2. Осадок должен быть крупнокристаллическим.
3. Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полно превращалась в весовую форму.

**Требования, предъявляемые к весовой форме.**

1. Точное соответствие состава химической формуле.

2. Достаточная химическая устойчивость. Она не должна поглощать оксид углерода (IV) воздуха, водяные пары, не окисляться кислородом воздуха, не разлагаться при более высоких температурах.

3. Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Перечисленные требования к осадкам определяют, в свою очередь, **требования к осадителю**: он должен образовывать осадок с исследуемым компонентом с наименьшей растворимостью. Если нам необходимо осадить кальций, то наибольшую точность количественного его определения дает осаждение в виде оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , растворимость которого ниже растворимости всех других солей этого элемента.

Выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим. Выпавший осадок оказывается загрязненным посторонними примесями, в том числе и ионами осадителя, которые приходится отмывать. Однако отмывание может оказаться недостаточно полным, и при прокаливании оставшаяся часть улетучится.

Осадитель должен быть специфическим, т. е. осаждают избирательно (определенный ион, не затрагивая других). Например, ион  $\text{Al}^{3+}$  определяют, осаждая его аммиаком в виде гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с последующим прокаливанием и взвешиванием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако в присутствии иона  $\text{Fe}^{3+}$  такое определение невозможно, так как ион  $\text{Fe}^{3+}$  также осаждается аммиаком. Если специфический реактив трудно подобрать, то в таком случае мешающие примеси тем или иным способом удаляют из раствора.

**Количество осадителя.** Необходимое количество осадителя в первую очередь будет определяться содержанием определяемого элемента в исследуемом веществе, а это в свою очередь зависит от величины навески анализируемого вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Чем больше величина навески, тем выше точность проведенного анализа. Однако невыгодно иметь слишком большое количество осадка, так как последний было бы трудно отмыть от примесей; при этом возрастает время, необходимое для анализа. В то же время, применение слишком малых навесок может явиться причиной значительных относительных ошибок. Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери его 0,0005 г, то ошибка составит 0,1 %. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка возрастает в 10 раз и будет равна 1 %.

Таким образом, при уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае

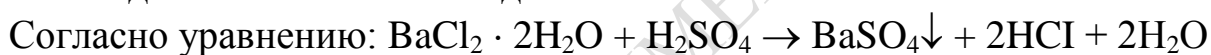
кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г, а в случае аморфных осадков около 0,2-0,3 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески. Допустим, что мы определяем содержание бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осаждая его в виде кристаллического осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ . В этом случае величина навески может быть определена из пропорции:

$$\begin{array}{l} 233,43 \text{ г BaSO}_4 \text{ получаются из } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 0,5 \text{ г BaSO}_4 \qquad \qquad \qquad \gg \gg \quad x \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,43} \approx 0,52 \text{ (г)}$$

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может лежать в пределах 0,5-0,6 г. Разумеется, что количество отвешенного вещества должно быть точно известно до четвертого знака.

Допустим, что взятая нами навеска хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равнялась 0,5234 г. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.



на 244,31 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  идет 98,06 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

на 0,5234 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       »     $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$x = \frac{0,5234 \cdot 98,06}{244,31} \approx 0,21 \text{ (г) H}_2\text{SO}_4$$

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н. раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Рассчитаем, в каком объеме 2 н. раствора серной кислоты содержится 0,2101 г ее.

98,06 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержится в 1000 мл раствора

0,2101 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$       »    »  $x$  мл    »

$$x = \frac{0,2101 \cdot 1000}{98,06} \approx 2 \text{ (мл)}$$

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  потребуется приблизительно 2 мл 2 н. раствора серной кислоты.

Известно, что абсолютно нерастворимых в воде веществ нет. Как бы мала ни была растворимость осадка, всегда будут иметь место потери вещества, вследствие его недоосаждения. Поэтому при анализе исследователя интересует не абсолютная, а практическая полнота



осаждения. Практически полным осаждением считается такое осаждение, когда количество остающегося в растворе вещества не выходит за пределы точности взвешиваний на аналитических весах, т. е. не превышает 0,0001 г. Этому условию отвечает небольшое количество осадков.

В большинстве случаев, работающему приходится принимать меры по понижению растворимости осадков. Степень полноты осаждения зависит от количества прибавляемого осадителя. Например, для того чтобы уменьшить концентрацию ионов  $Ba^{2+}$  в растворе после их осаждения эквивалентным количеством ионов  $SO_4^{2-}$ , необходимо увеличить концентрацию ионов  $SO_4^{2-}$ , т. е. действовать избытком осадителя серной кислоты  $H_2SO_4$ . Если взять не 2 мл раствора серной кислоты, как вычислено, а 3 мл, то осаждение иона  $Ba^{2+}$  должно стать практически полным. Обычно употребление полуторного избытка осадителя является достаточным. Поясним сказанное на примерах.

**Пример 1.** Допустим, что мы осаждаем ионы  $Ba^{2+}$  вычисленным по уравнению реакции количеством серной кислоты (2 мл 2 н. раствора). Сколько сульфата бария  $BaSO_4$  останется при этом в растворе?

Решение.

Используя вычисленное количество осадителя на каждый ион бария, вводят в раствор по одному иону  $SO_4^{2-}$ . Следовательно, и по окончании осаждения концентрации этих ионов должны быть равны между собой. Так как произведение их концентраций равно  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$ , то концентрация каждого из них будет:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}.$$

Растворимость:  $BaSO_4 = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

$$\text{или } 1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 \approx 0,002334 \text{ (г/л)}$$

При анализе мы имеем не 1 л, а около 100 мл раствора. Следовательно, оставшееся количество сульфата бария  $BaSO_4$  составляет около  $0,002334 \cdot 0,1 = 0,0002334 \text{ (г/100 мл)}$ . Осаждение в этом случае нельзя считать практически полным.

**Пример 2.** Рассчитаем, как изменится растворимость сульфата бария, если вести осаждение бария не эквивалентным количеством серной кислоты, а полуторным избытком, т. е. не 2 мл, а 3 мл 2 н. раствора серной кислоты  $H_2SO_4$ . Прибавляя 1 мл 2 н. раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  сверх эквивалента, мы тем самым вводим в раствор 0,001 моль серной кислоты  $H_2SO_4$ , или 0,001 г-иона  $SO_4^{2-}$ . С введением одноименного иона растворимость сульфата бария  $BaSO_4$  должна понизиться и равна  $x$  г-ион/л. Так как каждая молекула сульфата бария

дает один ион  $\text{Ba}^{2+}$  и один ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , то концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  будет также равна  $x$   $\text{г-ион/л}$ .

Поставщиком ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в раствор будет как серная кислота  $0,001$   $\text{г-ион/л}$ , так и осадок —  $x$   $\text{г-ион/л}$ . Тогда:

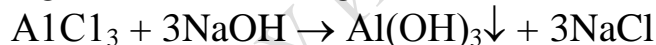
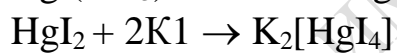
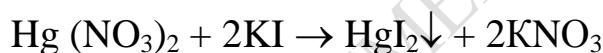
$$[\text{Ba}^{2+}] = x; [\text{SO}_4^{2-}] = x + 0,001,$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x(x + 0,001) = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

Так как  $x < 10^{-5}$ , то можно им пренебречь. Тогда  $x \cdot 0,001 = 1,08 \cdot 10^{-10}$ , откуда  $x = 10^{-7}$   $\text{г-моль/л}$ . Такова величина растворимости сульфата бария в литре, или, умножив на молекулярную массу сульфата бария, получим:  $10^{-7} \cdot 233,43 = 0,00002334$  ( $\text{г/л}$ )

В  $100$   $\text{мл}$  она составит  $0,00002334 \cdot 0,1 = 0,000002334$  ( $\text{г/100 мл}$ ), что находится за пределами чувствительности весов. Таким образом, небольшой избыток осадителя понижает растворимость осадка  $\text{BaSO}_4$  в  $100$  раз.

Следует, однако, иметь в виду, что применение избытка осадителя, кроме полезного действия, в некоторых случаях может привести к нежелательным результатам. Многие труднорастворимые осадки вступают с избытком осадителя в химическое взаимодействие, давая при этом те или иные растворимые соединения, например:



Кроме этого, присутствие в растворе других ионов создает повышенную растворимость осадка из-за так называемого солевого эффекта.

**Кристаллизация.** Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллизации, дальнейший их рост.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, очевидно, способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда. Аморфные (объемистые) осадки, вроде гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , очень трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

**Факторы, влияющие на форму и структуру осадка.** Осаждение из концентрированных растворов приводит к образованию

мелкокристаллического осадка. Для аморфных осадков увеличение концентрации приводит к переходу неустойчивой студенистой формы в более плотные осадки.

Повышение температуры ускоряет формирование кристаллической решетки, а также тормозит первую стадию процесса кристаллизации (образование зародышевых центров кристаллизации).

Большое значение имеют порядок и скорость осаждения, а также время выдерживания осадка после осаждения.

Наличие различных солей в растворе также влияет на структуру осадка. Электролиты способствуют уплотнению коллоидных осадков.

Поэтому для получения форм осадков, удобных для работы с ними (укрупнение кристаллических), **необходимо:**

осаждение вести из относительно разбавленных растворов;  
осаждение производить из горячих растворов. Благодаря несколько большей растворимости образование мелких кристалликов уменьшается;

приливать осадитель надо постепенно при помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов не была очень большой. В этом случае ионы успевают расположиться в кристаллическую решетку;

прибавлять вещества, способствующие повышению растворимости осадка (например,  $\text{HCl}$  к  $\text{BaSO}_4$ ). В этом случае тормозится первая стадия процесса кристаллизации.

Полученные осадки должны некоторое время постоять («созревание осадка»). При этом мелкие кристаллики растворяются, а крупные растут.

**Созревание кристаллических осадков.** Несмотря на ряд мер по укрупнению кристаллов, все же образуется некоторое количество мелких кристаллов, которые в дальнейшем будут проходить через фильтр. Поэтому приходится после осаждения давать выпавшему осадку несколько часов постоять. При стоянии осадки претерпевают «созревание», сопровождающееся укрупнением их частиц. За счет растворения мелких кристаллов растут крупные. Такое явление называется рекристаллизацией. Причина растворения мелких кристаллов в том, что энергия кристаллической решетки для мелких кристаллов меньше, поэтому ионы на поверхности мелких кристаллов удерживаются слабее. Мелкокристаллические осадки имеют относительно большую длину ребер и большее число углов, с которых ионы отрываются легче, чем с середины граней.

Если принять, что с поверхности кристаллов в единицу времени сталкивается и задерживается на ней  $p$  (в процентах) общего количества

ионов, находящихся в растворе, то концентрация насыщенного раствора:

$$c = K \cdot S \frac{100}{p}$$

где  $c$  — концентрация насыщенного раствора,  $K$  — постоянная, зависящая от  $S$  (поверхности осадка), равная количеству растворимого вещества в единицу времени с единицы поверхности.

В единицу времени с единицы поверхности мелкокристаллического осадка растворяется его больше, чем с единицы поверхности крупнокристаллического осадка. Для крупнокристаллического осадка:

$$c_1 = K_1 \cdot S_1 \frac{100}{p_1}$$

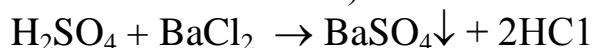
Для мелкокристаллического осадка:

$$c_2 = K_2 \cdot S_2 \frac{100}{p_2}$$

$S_2 > S_1$ , в  $n$  раз и соответственно  $p_2 > p_1$  в  $n$  раз (где  $n > 1$ ), следовательно,

$$c_2 = K_2 \cdot S_1 \cdot n \frac{100}{p_1 n} = \frac{K_2}{K_1} \cdot c_1, \text{ так как } K_2 > K_1, \text{ то } c_2 > c_1.$$

**Загрязнение осадков.** Выпадающий осадок увлекает с собой различные примеси. Выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ называется соосаждением. Причины соосаждения различны. Основной причиной является адсорбция - удержание загрязнений поверхностью осадка. Адсорбция носит избирательный характер. Например, осаждаем ион  $\text{SO}_4^{2-}$  ионом  $\text{Ba}^{2+}$  (ионы  $\text{Ba}^{2+}$  в избытке):



Адсорбированные ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , в свою очередь, свяжут противоположно заряженные ионы раствора  $\text{Cl}^-$  до нейтрализации избыточного заряда.

Случаи соосаждения можно разделить на две категории: первая - соосажденные примеси находятся на поверхности осадка, вторая - соосажденные примеси окклюдируются, т. е. захвачены внутри частиц осадка. В первом случае адсорбированные примеси находятся в равновесии с теми же ионами в растворе и обычно могут быть удалены промыванием. Примеси, находящиеся внутри частиц осадка, удалить

промыванием нельзя. Для перевода их обратно в раствор необходимо растворить весь осадок (перекристаллизация).

**Фильтрование и промывание.** Фильтрование проводят через обеззоленные фильтры. При сгорании и прокаливании такого фильтра он оставляет весьма мало золы, масса которой выходит за пределы чувствительности весов. Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее приходится вычитать из массы осадка. Беззольные фильтры бывают различной плотности и применяются в зависимости от размеров частиц осадка. Для фильтрования аморфных осадков применяются наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры (черная лента), а для фильтрования кристаллических осадков следует брать фильтры средней плотности (белая лента) и, наконец, для отделения мелкокристаллического осадка берут наиболее плотные фильтры (синяя лента). Перед фильтрованием необходимо правильно поместить фильтр в воронку. Сложенный вчетверо фильтр прижимают так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Правильной формы воронки обычно имеют угол  $60^\circ$ , но бывают и отклонения. В таком случае фильтр необходимо подогнать к воронке, изменив угол изгиба. Воронка при этом должна быть совершенно сухой. Вставленный в воронку фильтр должен не доходить до краев ее на 5-15 мм. После этого, придерживая пальцем, смачивают фильтр дистиллированной водой. Как только фильтр будет достаточно смочен, он перестает «выскакивать» из воронки. Воронку с влажным фильтром помещают в малое кольцо штатива, подставив под нее чистый стакан так, чтобы конец трубки воронки касался стенки стакана. Фильтрование начинают, сливая (декантируя) жидкость над осадком через носик стакана по стеклянной палочке с резиновым наконечником. Фильтруемую жидкость наливают на 4-5 мл ниже верхней кромки фильтра. Затем осадок заливают промывной жидкостью, помешивают стеклянной палочкой, дают осесть и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Подобное декантирование производят несколько раз и только потом переносят осадок на фильтр.

Для перенесения осадка на фильтр его взмучивают промывной жидкостью, количество которой должно быть таким, чтобы поместилось на фильтре в один прием. Потеря одной капли суспензии может привести к ошибке анализа. Маленькими порциями промывной жидкости стараются возможно полнее перенести осадок на фильтр. Приставшие к стенке стакана частицы осадка снимают резиновым наконечником стеклянной палочки. Эти операции удобнее всего делать при помощи промывалки. В конце операции кусочком фильтровальной бумаги обтирают палочку и помещают осадок на фильтр.

Далее приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этого наливают на осадок по каплям небольшие порции промывной жидкости и дают ей полностью стечь. Эту операцию повторяют несколько раз до отрицательной реакции на отмываемую примесь, делая пробу на полноту промывания. Для этого собирают в чистую пробирку несколько миллилитров стекающей с фильтра жидкости и испытывают удаляемый ион, подходящим реактивом.

Следует учесть, что все описанные операции фильтрования и промывания необходимо заканчивать на одном занятии без длительных перерывов, так как иначе осадок высохнет, превратится в плотную массу и промыть его хорошо будет уже невозможно. Промывание производят промывными жидкостями, а не дистиллированной водой, так как в ней будет больше растворяться осадка. Поэтому к дистиллированной воде добавляют вещества, содержащие одноименный ион с осадком. Эти вещества должны легко удаляться при прокаливании осадка и не должны образовывать с отмываемыми от осадка веществами каких-либо нелетучих соединений.

Например, осадок сульфата бария обычно промывают разбавленной серной кислотой, которая при последующем прокаливании будет легко удалена. Однако фильтр с серной кислотой при высушивании делается хрупким, что может привести к потере осадка при перенесении в тигель. Поэтому после обработки осадка слабым раствором серной кислоты последнюю удаляют, промывая осадок легколетучим нитратом аммония. Использовать большие объемы промывных жидкостей не следует. Чем с большим объемом соприкоснется осадок, тем большая будет его потеря, которая не должна превышать чувствительности аналитических весов 0,0001 г.

**Пример 3.** Рассмотрим величину потери осадка  $\text{BaSO}_4$  при определении процентного содержания бария в хлориде бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Подсчитаем общий объем жидкости, с которым соприкоснется осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ .

Объем раствора при растворении навески  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 100 мл.

Объем раствора серной кислоты (осадителя) - 30 мл

Промывание декантацией три раза - 40 мл

Промывание на фильтре три раза - 30 мл

Всего ..... 200 мл

Растворимость  $\text{BaSO}_4 = 0,0025$  г/л.

Найдем растворимость  $\text{BaSO}_4$  в нашем объеме жидкости:

в 1000 мл раствора содержится 0,0025 г  $\text{BaSO}_4$

$$x = \frac{0,0025}{\frac{200}{100}} \cdot \text{BaSO}_4 = 0,0005 \quad (z)$$

Эти потери велики и находятся в пределах чувствительности весов. Однако прибавление к промывной жидкости серной кислоты (одноименного иона осадка) приводит к значительному понижению растворимости сульфата бария, которой можно уже пренебречь.

**Высушивание и прокаливание.** После промывания, осадка (не забыть проверить на полноту промывания) воронку накрывают листком фильтровальной бумаги, сгибая края вокруг воронки. Предварительно необходимо записать на ней формулу осадка и фамилию работающего. Затем с помощью промывалки смачивают фильтровальную бумагу. Влажные края фильтровальной бумаги плотно прижимают к наружной стенке воронки. Получается крышечка, предохраняющая осадок от попадания всяких загрязнений.

Воронку с содержимым помещают в термостат, где и высушивают при температуре 80-90°C. Когда, бумага станет сухой, можно приступить к следующей операции - обугливание и прокаливанию. Прокаливание осадков производится в предварительно прокаленном и доведенном до постоянной массы тигле, т. е. прокаливают пустой тигель до тех пор, пока масса его не перестанет изменяться. Прокаливание следует проводить в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком. Лучше это производить в муфельной печи, в которую можно поместить одновременно несколько тиглей. Чистый пустой тигель помещают в нагретую до требуемой температуры печь и через определенное время тигель переносят тигельными щипцами в эксикатор, где он должен охладиться до комнатной температуры. После этого снова такое же время прокаливают тигель и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Если разница в массе после первого и второго прокаливания не превышает 0,0002 г, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. Если разница получилась больше этого значения, то необходимо повторить прокаливание с последующим взвешиванием до постоянной массы тигля.

В подготовленный таким образом тигель помещают вынутый из воронки фильтр с осадком. Желательно, чтобы фильтр слегка был влажным. Края фильтра заворачивают так, чтобы осадок оказался внутри фильтра. Затем тигель с осадком ставят в фарфоровый треугольник и осторожно начинают нагревать маленьким пламенем горелки. Сначала удаляется оставшаяся влага, а затем фильтр начинает обугливаться. При этом необходимо следить, чтобы фильтр не загорался, так, как при

горении возможны потери осадка. Если же фильтр воспламенился, необходимо отставить горелку и прикрыть тигель фарфоровой крышкой для прекращения доступа воздуха.

После того как произойдет обугливание и перестанет выделяться дым, при помощи тигельных щипцов переносят тигель с осадком в муфельную печь. После прокаливания тигель с осадком переносят в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Прокаливание тигля с веществом и взвешивание повторяют до получения постоянной массы. Время прокаливания может быть различным и зависит от структуры осадка. Так, например, осадок сульфата бария  $BaSO_4$  прокаливают около 45 мин при определенной температуре, а осадок  $CaC_2O_4$  - 60 мин и т. д.

## **2 Отбор средней пробы и взятие навески**

**Подготовка вещества к анализу.** Прежде чем исследовать вещество, необходимо правильно взять среднюю пробу - небольшую порцию исходного вещества, в которой количественное содержание всех компонентов соответствовало бы содержанию их во всей массе исследуемого вещества. Отбор средних проб для таких веществ, как водные растворы солей, кислот и щелочей, гомогенные сплавы и др., прост, так как состав подобных веществ в любом их объеме и участке одинаков. Сложнее отбирать средние пробы неоднородных веществ (руды, каменный уголь и т. д.). Поэтому для каждого типа вещества имеются инструкции отбора средних проб, которые регламентируются соответствующими государственными стандартами.

Отобранная средняя проба вещества хранится в герметически закрытой таре, откуда по мере надобности берется необходимое для анализа количество вещества. Если вещество средней пробы твердое, то его предварительно измельчают в ступке, а затем уже берут соответствующую навеску для анализа.

**Посуда для взятия навески.** В зависимости от рода вещества и характера определения применяется различная посуда. Навеску твердого вещества берут на часовых стеклах, навеску жидких и летучих веществ - в бюксах. Навеска твердого вещества берется только шпателями или ложечками (стеклянные, фарфоровые), а жидкие вещества - маленькими пипетками.

**Величина навески.** Величина навески будет определяться характером проводимого аналитического определения. Если ведется определение гравиметрическим методом, и получаются аморфные осадки, то навеску вещества следует брать из расчета, чтобы после прокаливания осаждаемой формы получить весовую форму, равную около 0,07-0,1 г;



для кристаллических осадков около 0,1-0,5 г; для определения влажности и зольности веществ около 1-2 г.

**Взятие навески и ее растворение.** Навеска исследуемого вещества берется с использованием соответствующей посуды. Предварительно чистая и сухая посуда взвешивается на аналитических весах. Затем берется близкая к расчетной навеска вещества на технических весах, переносится в предварительно взвешенную посуду и точно взвешивается. Зная массу посуды и массу посуды с веществом, по разности находят массу вещества. Затем количественно переносят вещество в подходящий сосуд для растворения. Растворение ведут на холоде или, если требуется, при нагревании.

### 3 Точность количественного анализа

**Ошибки количественного анализа.** Проводимые количественные аналитические определения вещества неизбежно связаны с некоторым отклонением от действительного содержания его. Часть ошибок обусловлена самими методами анализа, которые отличаются определенной степенью точности, например: в частичной растворимости осадка, соосаждение посторонних примесей, от побочных реакций, искажающих течение основной реакции, от свойств индикатора, применяемого при титровании, и т. д.

Другая часть ошибок зависит от применяемых приборов и реактивов. их неточности, загрязненности применяемых реактивов и др. Точность анализа зависит также от тщательности проведенного анализа, индивидуальной особенности работающего, неправильных записей.

Все ошибки делятся на две группы: первая - случайные ошибки, которые по знаку и величине неопределенны, предвидеть их невозможно, но они могут быть уменьшены увеличением числа параллельных определений; вторая - систематические ошибки, которые по знаку постоянны и зависят от определенных причин. Их можно заранее предвидеть, а, следовательно, уменьшить или устранить путем проведения опыта другим методом. Разность между истинным значением и значением определяемой величины, найденной в опыте, выражаемая в абсолютных единицах, называется **абсолютной ошибкой**. Отношение абсолютной ошибки к истинному содержанию величины называется **относительной ошибкой**. На точность проведенного анализа указывает относительная ошибка, которая выражается в процентах.

#### 4. Вычисления в гравиметрическом анализе

Выше были рассмотрены вычисления величины навески, количества осадителя, содержания серебра в нитрате серебра. Как видно из этих расчетов, для определения содержания той или иной составной части анализируемого вещества, необходимо знать величину навески этого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу. Обычно результаты определений массы выражают в процентах от исходного вещества.

Часто при определениях массы веществ для вычислений в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета, или **аналитические множители**. Аналитический множитель представляет собой отношение молекулярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молекулярной массе осадка (весовой формы). В расчетах обычно участвуют величины переменные и постоянные. К первым относятся, например, масса навески, масса осадка; ко вторым - атомные и молекулярные массы, не зависящие ни от условий задачи, ни от условий опыта. Отношение постоянных величин есть тоже величина постоянная, которую можно вычислить заранее и заменить ею отношение постоянных величин. Конечно, величина фактора пересчета остается постоянной только при условии, если не изменяются ни весовая форма, ни определяемое вещество. Так, например, при определении бария гравиметрическим методом в виде сульфата бария аналитический множитель равен:

$$f = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887$$

где  $A$  — атомная масса бария,  $M$  — молекулярная масса сульфата бария. Пользуясь аналитическими факторами, производят вычисления по готовым формулам. Например, для вычисления содержания составной части в веществе в процентах используют формулу:

$$\frac{p \cdot f}{q} \cdot 100 \%$$

где  $q$  — навеска исследуемого вещества,  $p$  — масса прокаленного осадка. Тогда процентное содержание бария в хлориде бария  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  определится:

$$\% Ba = \frac{p \cdot f}{q} \cdot 100 = \frac{0,4665 \cdot 0,5887}{0,4888} \cdot 100 = 56,14$$

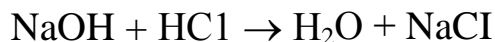
## Лекция 5: Титриметрические методы анализа

1. Кислотно - основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Комплексонометрическое титрование

### 1 Сущность, особенности и методы титриметрического анализа

Титриметрический анализ имеет ряд преимуществ перед гравиметрическим методом, а именно: скорость выполнения определений, относительную простоту операций, достаточную точность получаемых результатов. Указанные положения ставят титриметрические методы анализа на одно из первых мест в лабораторной практике химических, пищевых, металлургических и других производств. В этом виде анализа взвешивание заменяется измерением **объемов** как определяемого вещества, так и реагента, который применяется при данном определении.

Сущность его определяется следующим примером: даны два раствора - первый раствор соляной кислоты, содержащий 0,03604 г в 1 мл, и второй раствор гидроксида натрия неизвестной концентрации. Требуется определить, сколько граммов гидроксида натрия содержится в 20 мл этого раствора. Для этого определенный объем раствора (20 мл) гидроксида натрия наливают в коническую колбу, добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и начинают прибавлять по каплям из бюретки раствор соляной кислоты, непрерывно перемешивая содержимое колбы. Реакцию нейтрализации ведут до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску. После этого производят отсчет по шкале бюретки и определяют, сколько миллилитров раствора соляной кислоты израсходовалось на нейтрализацию. Рассчитывают содержание гидроксида натрия NaOH. Допустим, что израсходовано 20,70 мл раствора соляной кислоты. Реакция протекала согласно уравнению:



Нам известно, что 1 мл соляной кислоты содержит 0,03604 г HCl, следовательно, в 20,70 мл будет содержаться  $(20,70 \cdot 0,03604)$  0,7467 г HCl.

Зная, что по уравнению реакции на 1 моль HCl (36,46 г) требуется 1 моль гидроксида натрия NaOH (40,00 г), находим количество NaOH:

36,46 г HCl нейтрализуют 40,00 г NaOH

0,7467 г HCl »  $x$  г NaOH

$$x = \frac{40,00 \cdot 0,7467}{36,46} = 0,8194 \text{ (г)}$$

Следовательно, в 20 мл раствора гидроксида натрия содержится 0,8191 г NaOH.

Процесс прибавления раствора соляной кислоты к раствору щелочи, а также любого раствора с известной концентрацией к раствору вещества неизвестной концентрации (или наоборот) называют **титрованием**.

Реакции титриметрических определений должны удовлетворять следующим требованиям:

Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен четко и хорошо определяться. Точка эквивалентности может фиксироваться или по изменению окраски титруемого раствора, или по изменению физико-химических показателей его (электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал и др.).

Постоянная равновесия проводимой титриметрической реакции должна быть достаточно велика, а константа обратной реакции по возможности мала. Это условие в данном методе имеет особо важное значение, так как в этом случае не имеется возможности смещать равновесие реакции путем добавления избытка реагента.

Скорость аналитической реакции должна быть достаточно велика, чтобы имелась возможность точно фиксировать точку эквивалентности. При реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определять конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован.

При титровании не должны иметь место побочные реакции.

Вещества, мешающие определению точки эквивалентности и протеканию основной реакции, должны отсутствовать.

Область вопросов, которые решаются методами титриметрического анализа, не так уж обширна, но реакции, которые могут быть использованы для этой цели, достаточно многочисленны и разнообразны. Их целесообразно разделить на четыре группы:

***Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации).***

В основу этих методов положены следующие реакции:



При использовании методов кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется при помощи индикаторов, которые меняют свою окраску в зависимости от реакции среды (величины pH). Этими методами определяют концентрации кислот, щелочей и солей, гидролизующихся в водных растворах.

***Методы окисления-восстановления (редоксиметрия).*** Данная группа методов основана на окислительно-восстановительных

реакциях, которые протекают между рабочим раствором и определяемым веществом. К этой группе относятся:

а) перманганатометрия - рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  - окислитель, при помощи которого определяют  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CNS}^-$  и др.;

б) иодометрия, где в качестве окислителя используют  $\text{I}_2$ , а в виде восстановителя  $\text{I}^-$ . Этим способом определяют  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и др.;

в) хроматометрия — в виде окислителя применяют рабочий раствор бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

г) броматометрия - используют в качестве рабочего раствора окислитель - бромат калия  $\text{KBrO}_3$ ;

д) ванадатометрия - рабочим раствором служит раствор ванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ;

е) периметрия - окислителем и рабочим раствором являются различные соединения церия  $\text{Ce}(\text{IV})$ .

**Методы осаждения.** Данные методы основаны на реакциях обмена, при которых определяемый элемент (ион) переходит в осадок. Точку эквивалентности устанавливают различными способами. В зависимости от того, какой реагент используют в качестве рабочего раствора, метод получает соответствующее название. Если используют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , то способ называют аргентометрией, если раствор роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  — роданометрией, при применении раствора соли ртути (I) — меркурометрией и т. д.

**Методы комплексообразования** дают возможность определять целый ряд катионов и анионов, которые обладают способностью образовывать малодиссоциированные комплексные ионы. Особый интерес представляют комплексоны, широко используемые в количественном анализе,— комплексен III (трилон Б).

Титрование можно проводить различными способами в зависимости от характера проводимых определений:

а) способом прямого титрования, когда определяемый ион непосредственно титруют раствором реагента или наоборот;

б) способом обратного титрования, при котором к анализируемому раствору приливают некоторый избыток реагента и этот избыток оттитровывают другим реагентом. Данный способ применяют в различных методах титриметрического анализа, в частности в роданометрии;

в) способом замещения, который используют в тех случаях, когда определяемый ион не взаимодействует непосредственно с рабочим раствором, или реагирует с ним в нестехиометрических соотношениях,

или же не дает реакции с индикатором. Примером такого способа может служить определение окислителей методом иодометрии.

При любом способе проведения титриметрических определений всегда требуется рабочий титрованный раствор, точное измерение объемов растворов реагирующих веществ, четкое определение точки эквивалентности, правильное вычисление результатов анализа.

## 2. Выражение концентрации растворов в титриметрическом анализе

**Титром** раствора называют количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора; его обозначают так:  $T_{\text{HCl}} = 0,03604$ . Это означает, что каждый миллилитр этого раствора соляной кислоты содержит 0,03604 г HCl.

**Пример 1.** Если 13,25 г карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  поместить в сосуд строго определенной емкости (200 мл), растворить в дистиллированной воде и довести этой водой до метки, то титр данного раствора будет:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{13,25}{200} = 0,06625 \text{ (г/мл)},$$

где  $m$  — масса взятого вещества,  $V$  — объем раствора.

Этот пример может быть решен и в обратном направлении.

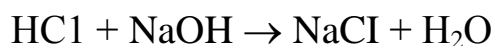
**Пример 2.** Имеется 200 мл раствора карбоната натрия, титр которого  $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,06625$  г/мл. Сколько граммов соли будет содержаться во взятом растворе? Несомненно, что решение будет сводиться к следующему:  $m = T \cdot V = 0,06625 \cdot 200 = 13,25$  (г).

Способы выражения концентрации растворов различны. При проведении титриметрического анализа применяют главным образом растворы, концентрация которых выражена через нормальность. **Нормальностью** называют число, которое показывает, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Так, например, 1 л 0,1 н. раствора серной кислоты содержит 0,1 г-экв  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что составляет 4,9 г этой кислоты.

Понятие «нормальность раствора» находится в непосредственной зависимости от понятия «грамм-эквивалент» и является одной из основ титриметрического анализа.

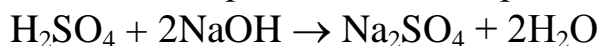
**Грамм-эквивалентом** какого-либо вещества называют количество граммов его, химически эквивалентное 1 г-атом или 1 г-ион водорода в данной химической реакции.

Так, в уравнении:



1 моль HCl эквивалентен 1 z-ион H<sup>+</sup>, который, соединяясь с ионом OH<sup>-</sup>, образует воду. Следовательно, грамм-эквивалент соляной кислоты HCl равен 36,46 z.

Грамм-эквиваленты кислот, оснований и солей определяют по уравнениям химических реакций, в которых они принимают участие. Например, грамм-эквивалент серной кислоты в реакции



будет равен:

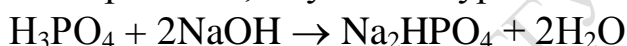
$$\mathcal{E} = \frac{M}{n} = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ (z)}$$

где  $\mathcal{E}$  — грамм-эквивалент,  $M$  — моль,  $n$  — число грамм-ионов водорода кислоты, которые вступают в реакцию.

Грамм-эквивалент ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> будет равен 1/3 моля, т. е.

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n} = \frac{98,04}{3} = 32,68 \text{ (z)}$$

а для реакции, идущей по уравнению:



$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{98,02}{2} = 49,02 \text{ (z)}$$

Следовательно, грамм-эквивалент многоосновных кислот - величина непостоянная и определяется количеством ионов водорода H<sup>+</sup>, которые принимают участие в данной реакции.

Грамм-эквивалент оснований будет определяться числом OH<sup>-</sup> ионов, которые прореагируют с ионами H<sup>+</sup>, например:

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \frac{M}{n} = \frac{40,00}{1} = 40,00 \text{ (г)}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M}{n} = \frac{79,09}{2} = 37,05 \text{ (г)}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe(OH)}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106,86}{3} = 35,62 \text{ (г)}$$

При вычислении грамм-эквивалентов солей учитывают число ионов металла и степень его окисления, например:

$$\mathcal{E}_{K_2SO_4} = \frac{M}{n} = \frac{174,26}{2} = 87,13 \text{ (г)}$$

$$\mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{n} = \frac{342,15}{6} = 57,02 \text{ (г)}$$

Что касается окислительно-восстановительных реакций, то грамм-эквивалент какого-либо вещества будет равен величине моля, деленной на число электронов, принятых или отданных атомом или ионом. Следовательно, расчет ведут по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n}$$

где  $\mathcal{E}$  -окислительный эквивалент,  $M$  — молекулярная масса,  $n$  - число перемещаемых электронов.

### 3. Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов

Рабочими титрованными растворами (титрантами) называются растворы с точно известной концентрацией. Титрованные растворы могут быть приготовлены различными способами. Если взять точную навеску нужного вещества ( $m$  г), количественно перенести ее в мерную колбу, растворить и долить дистиллированной водой до метки, а затем закрыть пробкой и перемешать, то получим раствор требуемой концентрации, титр которого будет легко определяться по формуле:

$$T = \frac{m}{V}$$

Титрованные растворы, приготовленные таким способом, называют стандартными растворами или растворами с приготовленным титром. Однако далеко не все вещества могут быть использованы для приготовления таких растворов. Например, гидроксид калия, хлороводород и др. непригодны для приготовления таких растворов, так как в процессе взятия навески и приготовления их концентрация будет меняться в гидроксид калия будет вступать в реакцию с оксидом углерода (IV) и парами воды, находящимися в воздухе, хлороводород будет улетучиваться и т. д.

Вещества, которые могут быть использованы для получения растворов с приготовленным титром, называют **исходными (стандартными) веществами**. Последние должны удовлетворять следующим требованиям: вещества должны быть химически чистыми, состав их должен строго соответствовать химической формуле, они должны быть устойчивы в растворе и при хранении в твердом состоянии, для повышения точности концентрации раствора величина их грамм-эквивалента должна быть по возможности наибольшей. К



таким веществам относят тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , янтарную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , хлорид калия  $\text{KCl}$ , хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.

Приготовление титрованных растворов из исходных веществ проводят таким же образом. Навеску вещества, необходимую для получения определенного объема раствора нужной концентрации, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{n \cdot \mathcal{E} \cdot V}{1000}$$

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а путем титрования ими раствора того или иного исходного вещества (или наоборот), называют **растворами с установленным титром**. Так, например, титр раствора серной кислоты определяют по тетраборату натрия, концентрацию раствора щелочи - по щавелевой кислоте и т. п.

Титры рабочих растворов могут быть также установлены косвенным путем, например: титр соляной кислоты - по раствору тетрабората натрия, а титр гидроксида калия - по соляной кислоте. Кроме того, в лабораторной практике титрованные растворы готовят, пользуясь «фиксанами» - стандарт-титрами. **Фиксанал** представляет собой строго определенное количество вещества (или его раствора), помещенного в запаянную ампулу, которое рассчитано для приготовления 1 л (чаще всего) 0,1 н. раствора. Поскольку ампула запаяна, то фиксанал может храниться весьма продолжительное время, за исключением растворов щелочей, последние при хранении быстро мутнеют вследствие взаимодействия щелочи со стеклом ампулы. Помутневшие растворы щелочей к употреблению непригодны.

Для приготовления титрованных растворов из фиксаналов в горлышко мерной колбы на 1000 мл вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который соответствующим углублением устанавливают ампулу фиксанала. Затем легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив стеклянной палочкой верхнее отверстие в ампуле, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно моют дистиллированной водой, убирают воронку, добавляют раствор до метки и перемешивают.

Следует подчеркнуть, что при установке титра рабочего раствора необходимо по возможности применять те же методы и условия, какие будут использованы при проведении основного анализа.

По своему назначению титрованные растворы делят на **рабочие** и **исходные**. С помощью рабочих растворов производят титриметрические (объемно-аналитические) определения, узнают

количество определяемых веществ в растворах. С помощью же исходных растворов определяют титр и нормальность рабочих растворов. Титрование при выполнении титриметрических определений производят двумя способами:

а) **способом отдельных навесок**, при котором берут несколько (2-3) близких по величине навесок анализируемого (или исходного) вещества, помещают каждую в отдельную колбу для титрования, растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды и полученные растворы титруют;

б) **способом пипетирования** - в этом способе навеску анализируемого (или исходного) вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Затем пипеткой берут определенную (аликвотную) часть раствора и титруют ее. Титрование повторяют 3-4 раза.

Необходимо отметить, что способ отдельных навесок будет давать более сопоставимые результаты, так как измерение объема будет производиться только один раз по бюретке. Способ пипетирования, несмотря на несколько меньшую точность (трехкратное измерение объема), характеризуется удобством и быстротой определения (уменьшается количество взвешиваний).

#### **4. Вычисления в титриметрическом анализе**

##### ***Расчеты, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.***

Из курса неорганической химии известно, что концентрация растворов может быть процентной, молярной, нормальной и моляльной. В практике количественного анализа часто приходится проводить вычисления, связанные с переходом от одной концентрации к другой.

**Пример 1.** Вычислить молярную концентрации и нормальность 12-процентного раствора серной кислоты  $H_2SO_4$ .

Решение. Для перехода от одной концентрации к другой необходимо использовать табличные данные и найти плотность 12-процентного раствора  $H_2SO_4$  ( $d = 1,08$ ). Затем определяют объем 100 г раствора по формуле:

$$m = V \cdot d$$
$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,08} = 92,59 \text{ (мл)}$$

и вычисляют, сколько граммов  $H_2SO_4$  содержит 1 л 12-процентного раствора серной кислоты:

92,59 мл раствора содержит 12 (г)  $H_2SO_4$

1000 мл » »  $x$  (г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$x = \frac{12 \cdot 1000}{92,59} = 129 \text{ (г)}$$

Зная, что в 1 л 12-процентного раствора имеется 129 г серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определяют молярность:

$$M = \frac{m}{M_m} = \frac{129}{98,08} \approx 1,3$$

$$N = \frac{129}{\text{Э}} = \frac{129}{49,02} = 2,6 \text{ (г-экв/л)}$$

**Пример 2.** Сколько миллилитров соляной кислоты ( $d = 1,19$ ) следует взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н. раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ ?

Решение. Сначала находим, сколько граммов соляной кислоты следует иметь, чтобы получить 1 л 0,1 н. раствора:

$$\text{г-экв } \text{HCl} = 36,46 : 1 = 36,46 \text{ (г)}$$

Поскольку требуется 0,1 н. раствора следовательно, для приготовления 1 л нужно взять 0,1 г-экв ( $36,46 / 10$ ), т. е. 3,646 г, для приготовления 10 л; откуда  $m = 3,646 \cdot 10 = 36,46 \text{ (г)}$

По таблице находим содержание  $\text{HCl}$ , при  $d = 1,19 \text{ г/см}^3$  оно будет 38,30 %. Составляем соотношение:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г раствора содержат } 38,30 \text{ г HCl} \\ y \text{ г } \gg \gg 36,46 \text{ г HCl} \\ y = \frac{100 \cdot 36,46}{38,30} = 95,20 \text{ (г)} \end{array}$$

или

$$\frac{m}{d} = \frac{95,2}{1,19} = 80 \text{ (мл)}$$

Следовательно, для приготовления 10 л примерно 0,1 н. раствора нужно взять 80 мл соляной кислоты ( $d = 1,19$ ), отмерив ее мерным цилиндром, и довести водой до объема 10 л.

**Пример 3.** Сколько граммов карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потребуется для приготовления 1 л 0,2 н. раствора его.

Решение

$$\text{Э}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_m}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ (г)}$$

Для приготовления 1 л 0,2 н. раствора карбоната натрия необходимо взять  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (53,0 \cdot 0,2) = 10,6$ , а для 2 л раствора - 21,2 г.

**Пример 4.** Вычислить молярность 0,3 н. раствора сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

$\Gamma$ -экв  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  равен  $1/6$  моль, поэтому молярность:

$$M = \frac{0,3}{6} = 0,05$$

т. е. молярность 0,3 н. раствора сульфата хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  будет равна 0,05.

**Пример 5.** Сколько нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н. раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ , чтобы получить 0,2 н. раствор?

Решение. Известно, что произведение объема раствора на его нормальность равно числу грамм-эквивалентов данного соединения в этом объеме, поэтому в данном случае можно применить равенство:

(мг)

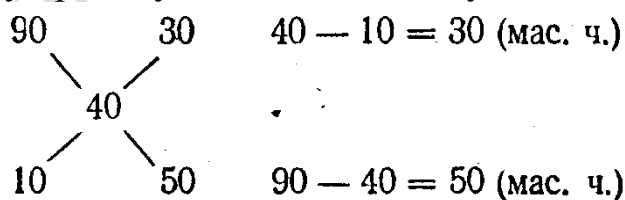
Сколько же нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н. раствора, чтобы получить 0,2 н. раствор?

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_2 - V_1 = 400 - 100 = 300 \text{ (мл)}.$$

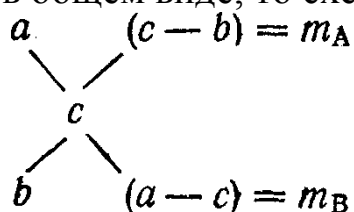
**Пример 6.** В каком отношении нужно смешать 90-процентный раствор соляной кислоты с 10-процентным, если требуется получить 40-процентный раствор?

В данном случае целесообразно использовать графический прием «правило креста».

Согласно этому правилу составляем схему:



Следовательно, нужно взять 30 мас. ч. 90-процентного раствора и прилить к ним 50 мас. ч. 10-процентного раствора. Если написать «правило креста» в общем виде, то схема будет такова:



где  $m_A$  и  $m_B$  — количества растворов А и В, взятые для смешивания,

$a$ ,  $b$ ,  $c$  — соответственно концентрации А и В и раствора, получившегося в результате смешивания.

В том случае, если требуется узнать, какие количества растворов нужно взять, чтобы получить нужное количество раствора новой концентрации, сначала определяют отношение  $m_A / m_B$ , а затем делят заданное количество пропорционально этому отношению.

### 1 Сущность метода. Ацидиметрия и алкалиметрия

В основе метода кислотно-основного титрования положена реакция взаимодействия ионов водорода или гидроксония с ионами гидроксила, сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды (растворителя):



Этот метод применяется для количественного определения кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.), гидроксидов ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.), солей, способных гидролизиться в водных растворах ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), а также их смесей (смесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaOH}$ ) и т. п.

Кислотно-основное титрование имеет два основных метода: **ацидиметрия** - определение оснований и **алкалиметрия** - определение кислот.

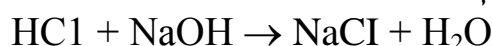
В качестве рабочих растворов используют чаще всего растворы кислот соляной и серной, растворы гидроксидов  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . Поскольку эти кислоты и гидроксиды не могут быть использованы как исходные вещества для приготовления титрованных растворов, то сначала готовят растворы примерной концентрации, а точный титр и нормальность их устанавливают по исходным веществам. Чаще всего применяют 0,1—0,5 н. растворы.

В качестве исходных веществ для установления титра растворов кислот используют тетраборат натрия или карбонат натрия безводный, а для установления титра растворов щелочей - щавелевую  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или янтарную  $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$  кислоту. Все эти вещества весьма удобны для работы и дают хорошие результаты при титровании.

Для выяснения сущности процессов, происходящих при кислотно-основном титровании, изучим реакцию среды в эквивалентной точке при различных случаях титрования. При данном методе точка эквивалентности может лежать в нейтральной ( $\text{pH} = 7$ ), щелочной ( $\text{pH} > 7$ ) и кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ).

Различают следующие случаи титрования:

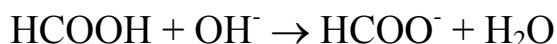
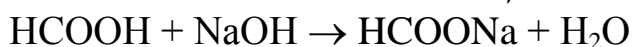
**Титрование сильной кислоты сильной щелочью:**



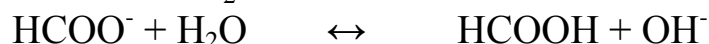
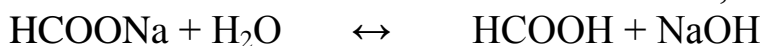


Образующаяся соль — хлорид натрия — не подвергается гидролизу, и раствор будет иметь нейтральную реакцию. Следовательно, при титровании сильной кислоты сильной щелочью точка эквивалентности находится в нейтральной среде.

**Титрование слабой кислоты сильной щелочью:**

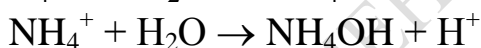
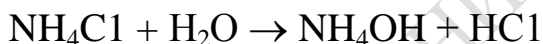


В точке эквивалентности образуется соль - формиат натрия, - которая, являясь солью слабой кислоты и сильного основания, гидролизуеться:



и в растворе появляется избыток ионов  $\text{OH}^-$ . Следовательно, при титровании слабых кислот сильными основаниями точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и будет находиться в щелочной среде.

**Титрование слабого основания сильной кислотой:**



Образующаяся соль - хлорид аммония - также гидролизуеться, и в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ , что смещает точку эквивалентности в кислую зону. Поэтому при титровании слабого основания сильной кислотой точка эквивалентности тоже не совпадает с точкой нейтральности.

Из всего этого следует, что природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину  $\text{pH}$  раствора в точке эквивалентности, что и наблюдается при различных случаях титрования.

## 2 Индикаторы метода кислотно-основного титрования

При протекании реакции нейтрализации не наблюдается каких-либо внешних признаков (эффектов), которые можно было бы наблюдать визуально. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности необходимо применять соответствующие индикаторы. Последние меняют окраску в зависимости от изменения величины  $\text{pH}$  раствора, вследствие чего их называют  **$\text{pH}$  индикаторами**,

Известно довольно большое количество веществ, обладающих этим свойством, но не все они могут использоваться в качестве индикаторов. Вещества, которые можно применять в качестве индикаторов, должны удовлетворять определенным требованиям:

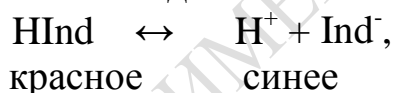
- окраска индикатора должна быть хорошо заметной;

- цвет индикатора должен резко изменяться в небольшом интервале рН,
- изменение окраски должно быть обратимым.

Окраска индикаторов метода кислотно-основного титрования меняется в определенном интервале значений рН, часто не строго в точке эквивалентности, а с некоторыми отклонениями как в ту, так и в другую сторону. Эту погрешность называют **индикаторной ошибкой титрования**.

Механизм химико-физических процессов, вызывающих изменение окраски индикаторов, оставался неясным до конца XIX столетия и только В. Оствальдом (1894) была предложена ионная теория индикаторов, основанная на теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории индикаторы метода кислотно-основного титрования рассматриваются как органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеет различную окраску. Так, если взять лакмус, то в водных растворах недиссоциированные молекулы имеют красную окраску, анионы - синюю.

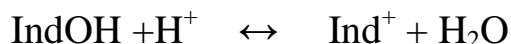
Реакцию диссоциации этого соединения можно выразить следующей схемой:



т. е. молекулы лакмуса в данном случае играют роль донора протонов, и если к раствору добавить 1—2 капли раствора гидроксида натрия, то  $\text{OH}^-$  ионы соединяются с  $\text{H}^+$  ионами, и образуют молекулу воды. Поэтому равновесие сдвинется вправо и окраска раствора станет синей вследствие появления ионов  $\text{Ind}^-$ .

При добавлении 1-2 капель раствора соляной кислоты равновесие сместится в сторону образования  $\text{HInd}$  и раствор приобретет красную окраску. В случае нейтральной реакции молекулы и ионы  $\text{HInd}$  и  $\text{Ind}^-$  будут находиться в эквивалентном количестве и цвет раствора будет фиолетовым.

Следовательно, одни индикаторы будут донорами протонно-кислотные индикаторы, а другие могут играть роль акцептора  $\text{H}^+$  - ионов, т. е. будут основными согласно схеме:



Индикаторы, имеющие две окрашенные формы, называют **двухцветными** (лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), а имеющие только одну окраску (одну форму) — **одноцветными** (фенолфталеин).

Ионная теория индикаторов наглядно объясняет механизм изменения окраски их под влиянием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , поступающих в раствор. Она

допускает и количественную интерпретацию. Ионная теория не дает полного представления о влиянии строения органических веществ на цветность их.

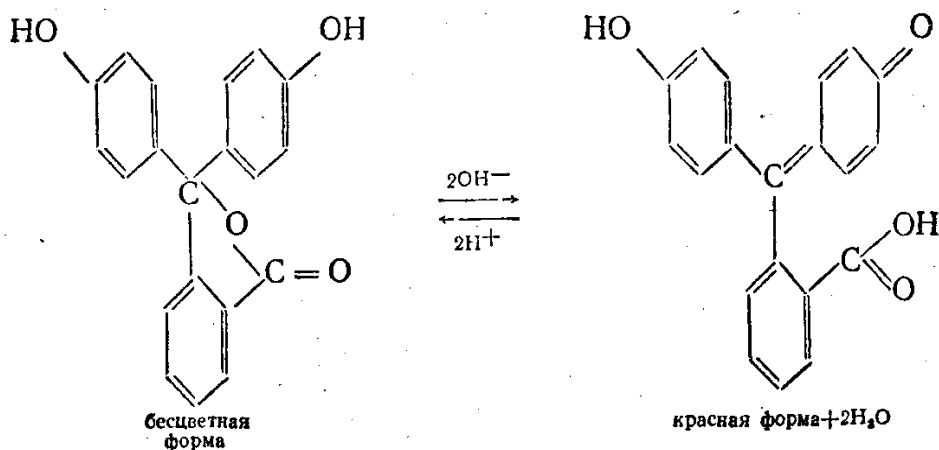
Как известно, окраска органических соединений зависит от наличия в их молекулах особых групп атомов, называемых «носителями цвета» - хромофорами. Так, например, хромофорами являются карбонильные группы, расположенные в определенной последовательности, нитрогруппа  $O = N \rightarrow$ , которая может переходить в нитрозогруппу  $HO-N=$ , азогруппа  $-N=N-$ , превращающаяся в гидразогруппу  $=N-NH-$ , бензойная группа переходящая в хиноидную и др.

Кроме хромофорных групп, на окраску веществ влияет наличие и других групп, которые усиливают интенсивность окраски первых. К этим группировкам атомов относятся гидроксильная группа  $OH$ , аминогруппа  $-NH_2$ , эфирная группа  $-O-CH_3$ , радикальная группа  $-C_2H_5$  и др. Эти группы называются **ауксохромными**.

Дальнейшие, более глубокие исследования механизма действия индикаторов показали, что ионная теория Оствальда не полностью раскрывает действительное положение вещей. Как выяснилось, окраска индикаторов зависит не только от диссоциации (ионизации) молекул индикатора, но и от их структуры и наличия в них хромофорных и ауксохромных группировок. Эти положения послужили основанием к возникновению новой теории индикаторов— хромофорной.

Согласно основным ее положениям, вследствие изменения  $pH$  раствора происходит внутримолекулярная перегруппировка атомов, а как результат этого - изменение окраски раствора. Эта перегруппировка атомов — явление обратимое и носит название **таутомерной изомерии**. Следовательно, индикаторы могут находиться в двух таутомерных формах и одна форма (в зависимости от величины  $pH$ ) может переходить в другую. Данный процесс будет происходить до тех пор, пока не установится определенное состояние равновесия между ними. Например, для фенолфталеина устанавливается равновесие между бензольной и хиноидной структурами. Молекула фенолфталеина имеет три бензольных ядра, и одно из них может претерпевать хиноидную перегруппировку, которая и является хромофором, что хорошо видно из следующего уравнения:





Кроме того, молекула индикатора содержит две гидроксильные и одну карбоксильную группы, которые тоже претерпевают изменения. При введении в раствор  $\text{OH}^-$  -ионов происходит депротонизация и образование хиноидной структуры и двух молекул воды. При этом равновесие смещается вправо и раствор индикатора приобретает красный цвет. При введении в раствор ионов  $\text{H}^+$  происходит обратный процесс, равновесие смещается влево и красная окраска постепенно исчезает. На основании этих данных фенолфталеин относят к кислотным индикаторам.

Необходимо отметить, что равновесие процесса таутомерных превращений происходит не сразу, а постепенно, в то время как равновесие диссоциации устанавливается мгновенно. Поэтому при титровании изменение окраски индикатора происходит во времени. Все это еще раз подтверждает, что ионная теория индикаторов не объясняет полностью процесс изменения окраски их.

По современным представлениям, наиболее вероятной является ионно-хромофорная теория индикаторов, согласно которой изменение окраски индикаторов вызывается присоединением к молекуле их ионов  $\text{H}^+$  или отнятием (отщеплением) ионов  $\text{H}^+$ , что в свою очередь влечет за собой изменение структуры молекулы индикаторов. Таким образом, две рассмотренные теории фактически объединяются в одну ионно-хромофорную. Кроме изложенных теорий, существуют координационно-ионная, хинофенолятная и др.

### **3 Интервал перехода индикаторов, показатель индикатора $pK$ , показатель титрования $pT$**

Изменение окраски раствора индикатора при титровании связано с увеличением или уменьшением концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а следовательно, переход цвета полностью зависит от величины  $pH$  титруемого раствора.

Так, если к раствору гидроксида (NaOH, KOH) добавить 2—3 капли индикатора метилового оранжевого, то жидкость окрасится в желтый цвет. При добавлении к этому раствору кислоты рН его будет уменьшаться, и, как показывает опыт, при рН = 3,1 окраска будет интенсивно розовой. Наоборот, если к розовому раствору прибавлять раствор щелочи (гидроксида NaOH, KOH), то при рН = 4,4 титруемый образец снова приобретает желтый цвет.

На основании этого опыта можно отметить, что конец реакции нейтрализации лежит неточно в точке эквивалентности, а в интервале рН = 3,1 до 4,4. При проведении этой же реакции насыщения в присутствии такого индикатора, как фенолфталеин, зона перехода будет находиться между рН = 8,0-10,0. После того как величина рН достигнет 10, изменения окраски уже не будет, сколько бы гидроксида натрия ни добавлялось. Следовательно, интервал между двумя значениями рН, в котором будет происходить постепенное изменение цвета индикатора, и будет являться зоной перехода, или интервалом (перехода окраски индикатора). К этому определению интервала действия индикатора можно прийти и другим путем.

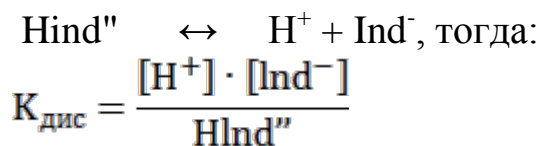
Если последний опыт рассмотреть с точки зрения ионно-хромофорной теории, то для фенолфталеина будут иметь место два равновесных состояния:

равновесие перехода одной таутомерной формы в другую, в данном случае бензольной в хиноидную:



где  $K_{\text{равн}}$  — константа равновесия.

В свою очередь  $\text{HInd}''$  будет за счет диссоциации давать уже другое уравнение равновесия.



Перемножив почленно уравнения 1-е и 2-е и сократив на общий множитель  $\text{HInd}''$ , получим:

Поскольку  $K$  или  $(K_{равн} \cdot K_{дис})$  — кажущаяся степень ионизации индикатора, а  $[Ind^-]$  - концентрация щелочной формы  $C_{щ.ф}$ ;  $[Hind']$  - концентрация кислотной формы  $C_{к.ф}$ . мы можем написать:

$$K = \frac{[H^+] \cdot C_{щ.ф}}{C_{к.ф}}$$

Откуда

$$[H^+] = K \cdot \frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}}$$

Произведя логарифмирование, получим:

или

где  $pK$  будет являться показателем индикатора.

Основное уравнение ионно-хромоборной теории индикаторов показывает также, что изменение величины рН связано со значением дроби :

$$\frac{C_{к.ф}}{C_{щ.ф}}$$

которая показывает соотношение между кислотной и щелочной формами индикатора.

Не всякое добавление раствора щелочи или кислоты к раствору анализируемого вещества будет вызывать заметное изменение окраски, хотя величина рН и будет увеличиваться или уменьшаться. Возможность глаза воспринимать изменение цвета раствора весьма ограничена, поэтому только при довольно значительном изменении соотношения между кислотной и щелочной формами мы замечаем перемену окраски раствора. Чаще всего это изменение цвета делается заметным, если выражение

Приведём пример:

1)

2)

$$\text{И } pH = pK - \lg \frac{91}{9} = pK - 1$$

3)

$$4) pH = pK - \lg \frac{91}{9} = pK - (-1) = pK + 1$$

На основании этих данных можно прийти к выводу, что интервал перехода индикатора колеблется от  $pK + 1$  до  $pK - 1$ , т.е.  $pH \approx pK \pm 1$ . Для примера с фенолфталеином эта формула дает полное совпадение, так как интервал перехода его находится от 8-10.

В процессе титрования добавление рабочего раствора проводят до четкого изменения окраски раствора, которое можно наблюдать визуально. Если, например, титруют сильной кислотой раствор сильной щелочи, то в присутствии метилового оранжевого окраска продолжительное время будет оставаться желтой, хотя величина  $pH$  будет постепенно уменьшаться. Окраска станет желто-оранжевой тогда, когда  $pH$  титруемого раствора достигнет 4,4; четко оранжевой она станет при  $pH$ , равном 4,0.

Величину  $pH$ , при которой заканчивают титрование с данным индикатором, обозначают через  $pT$  и называют показателем титрования. Значение  $pT$  для некоторых индикаторов:

метилоранжевый = 4,0    лакмус = 7,0  
метилоранжевый = 5,5    фенолфталеин = 9,0.

#### 4 Кривые титрования

Для того чтобы иметь возможность выбрать индикатор для титрования, кроме качественных показателей, необходимо использовать методы, дающие количественную характеристику этого процесса. К таким методам относятся метод построения «кривых титрования», метод вычисления индикаторной ошибки, совершаемой при титровании.

**Метод «кривых титрования».** При прибавлении к 0,1 н. раствору кислоты раствора щелочи такой же нормальности происходит изменение реакции среды из кислой в нейтральную, а затем в щелочную. Количество прилитого раствора щелочи будет соответствовать определенной величине  $pH$  и цвету индикатора.

Чтобы иметь возможность точно изучить этот процесс и выбрать нужный индикатор, используют графический метод. Для этого на оси ординат откладывают величину  $pH$ , а на оси абсцисс - количество раствора  $NaOH$  (в мл). При этом образуется кривая, которая будет характеризовать изменение  $pH$  в зависимости от количества миллилитров прилитого рабочего раствора. Различают три случая: А, Б и В.

##### ***А. Кривая титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием***

Для построения кривой в коническую колбу наливают 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и из бюретки добавляют постепенно 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Рассчитывают величины рН, получающиеся в зависимости от прилитого количества миллилитров гидроксида, и по точкам строят кривую. Сначала находят начальную (исходную) точку кривой  $C_{HCl} = 0,1 \text{ н.} = 0,1 \text{ М}$ , поэтому концентрация  $[H^+] = 0,1 = 10^{-1} \text{ г-ион/л}$  и  $pH = 1$ , поскольку степень диссоциации соляной кислоты при  $c = 0,1 \text{ н.}$  будет равна 1.  $V_{NaOH} = 0$ , начальная точка кривой будет иметь координаты:  $x_1 = 0$ ,  $y_1 = 1$ . Затем определяют конечную точку кривой (точку эквивалентности). Концентрация растворов равна 0,1 н., поэтому на 20 мл соляной кислоты будет израсходовано 20 мл раствора гидроксида натрия и  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ , а  $pH = 7$ .

В растворе будет находиться соль — хлорид натрия, которая не будет подвергаться гидролизу, и координаты точки эквивалентности будут  $x_n = 20$ ,  $pH = 7$  (точка «2»), Зная координаты начальной и конечной точек, приступают к расчету промежуточных точек. Допустим, что в точке 3 к 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты прибавили 18,00 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия NaOH, тогда в растворе осталось 2 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, т. е. в 10 раз меньше, и поэтому  $C_3 = \frac{0,01}{10}$  и  $pH = -\lg [H^+] = -\lg (10^{-2}) = 2$ . В точке 4 прилили 19,80 мл NaOH, поэтому  $C_{HCl} = 0,001 \text{ М}$ ,  $[H^+] = 10^{-3}$  и  $pH = 3$ .

Таким же способом рассчитывают и другие промежуточные точки. По данным таблицы 1 строим кривую титрования сильной кислоты сильным гидроксидом.

Таблица 1 – Изменение рН при титровании 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия

Прибавление NaOH		Остаток HCl		рН
%	мл	%	г-экв/л	
0	0	100	0,1	1
90	18	10	0,01	2
99	19,8	1,0	0,001	3
99,9	19,98	0.1	0,0001	4
			$10^{-7}$	7
100,0	20,00	0	Избыток	
100,1	20,02	0,1	0,0001	10
101	20,2	1,0	0,001	11

110	22	10,0	0,01	12
200	40	100	0,1	13

По кривой титрования видно, что к концу этого титрования происходит сильное изменение величины рН раствора и наблюдается резкий скачок. Если за время нейтрализации 99,9% кислоты рН изменяется постепенно от 1,0 до 4,0, то при добавлении весьма небольшого количества раствора гидроксида натрия (0,1 % до точки нейтрализации и 0,1% избыточных) рН повышается с 4,0 до 10,0. Последняя капля добавленной щелочи вызывает изменение рН на 6 единиц, а  $[H^+]$  в 1 000 000 раз, поэтому кривая на этом отрезке занимает вертикальное положение — этот вертикальный участок кривой называют скачком рН на кривой титрования. Если после достижения точки эквивалентности продолжать добавлять раствор гидроксида NaOH, то  $[H^+]$  будет уменьшаться и кривая во второй половине будет такой же пологой, как и в первой.

Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью (рисунок 1) характеризуется такими особенностями:

- а) точка эквивалентности лежит на линии нейтральности;
- б) скачок рН на кривой титрования (при 0,1 н, растворах) имеет большой интервал - от рН = 4,0 до рН = 10;
- в) при титровании раствора щелочи кислотой начальная точка располагалась бы при рН = 13 - в нижней области графика.

На основании кривой титрования (для 0,1 н. растворов HCl и NaOH) можно сделать вывод, что в этом случае применимы следующие индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный и фенолфталеин, т. е. такие индикаторы, показатели титрования — рН которых находятся в области скачка рН на кривой.

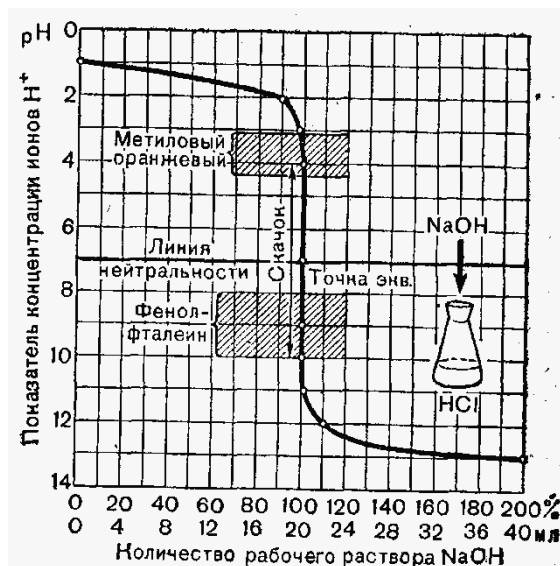


Рисунок 1 – Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Для того чтобы не усложнять расчеты, увеличение объема раствора при титровании не учитывают.

### ***Б. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием***

При титровании слабой кислоты сильным основанием мы не можем применить способ определения точек кривой, использованный нами для вычисления  $[H^+]$  в предыдущем варианте. В данном случае для определения pH в точке эквивалентности мы должны иметь в виду, что в растворе будет соль слабой кислоты и сильного основания, которая будет подвергаться гидролизу, и поэтому следует для расчета применять формулу, учитывающую эти явления. Она хорошо известна из курса качественного анализа.

Условия титрования будут идентичны первому случаю, т. е. берут 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты и прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора щелочи. Для определения начальной точки кривой титрования прежде всего вычисляют  $[H^+]$  в 0,1 н. растворе уксусной кислоты:

$$[H^+]^2 = K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}} \text{ и } [H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}$$

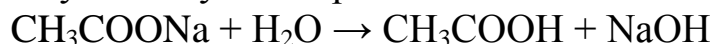
Вычисляя, получаем:

$$-\frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = -0,5$$

Тогда  $pH = 2,37 + 0,5 = 2,87$

pH в точке эквивалентности в данном случае будет уже рассчитываться с учетом явлений гидролиза, так как образовавшийся

ацетат натрия будет вступать в реакцию с водой:



Следовательно, реакция раствора будет щелочная и

$$, \text{ а } \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Переходя к значению рН, получим:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - \left( 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \right) = \\ &= 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \end{aligned}$$

Значение  $\text{pK}_{\text{кисл}}$  остается таким же, как и в первом варианте, т. е. 4,73, а величина  $C_{\text{соли}}$  будет меняться вследствие разбавления раствора и составит 0,1 : 2, т. е. 0,05, а  $\lg 0,05$ ,  $\lg 5 \cdot 10^{-2} = 0,7 - 2 = -1,3$ . Подставляя значения в основную формулу, получим:

Для расчета рН в промежуточных точках кривой титрования можно пользоваться формулами, которые служат для определения  $[\text{H}^+]$  и рН в растворах слабых кислот и их солей, а именно:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \text{ и}$$

Допустим, что первый раз прилили 10,00 мл раствора гидроксида натрия NaOH, тогда количество оставшейся кислоты будет равно (20—10) = 10 мл, а объем в колбе увеличился и стал 20+10= 30 мл, следовательно, концентрация кислоты :

$$C_{\text{кисл}} = \frac{0,1 \cdot (20-10)}{20+10} = 0,03 \text{ (мг/л)}.$$

Концентрация соли стала:

$$C_{\text{соли}} = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,03 \text{ (мг/л)},$$

следовательно, подставив значения в формулу, получим:

$$\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{0,03}{0,03} = 4,73$$

Таким образом, можно рассчитать все нужные промежуточные точки и поместить их в таблицу 2.

На основании рассчитанных данных строят кривую титрования слабой кислоты сильной щелочью (рисунок 2), которая характеризуется следующими особенностями:

точка эквивалентности лежит в щелочной области  $\text{pH} = 8,72$ ;

скачок рН на кривой титрования небольшой — от  $\text{pH} = 8,0$  до  $\text{pH} = 10,0$ ;

исходная точка лежит в менее кислой зоне:  $\text{pH} = 3,0$  (2,87),



Таблица 2 – Изменение рН при титровании 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 н. раствором гидроксида натрия  $\text{NaOH}$

Прибавлено	$\text{NaOH}$	Остаток $\text{CH}_3\text{COOH}$	рН
%	Мл	%	
0	0	100	2,9
50	10	50	4,8
90	18	10	5,7
99	19,8	1	6,8
99,9	19,98	0,1	7,8
100	20,00	0	8,9
		Избыток	
100,1	20,02	0,1	10
101	20,2	1	11
110	22	10	12

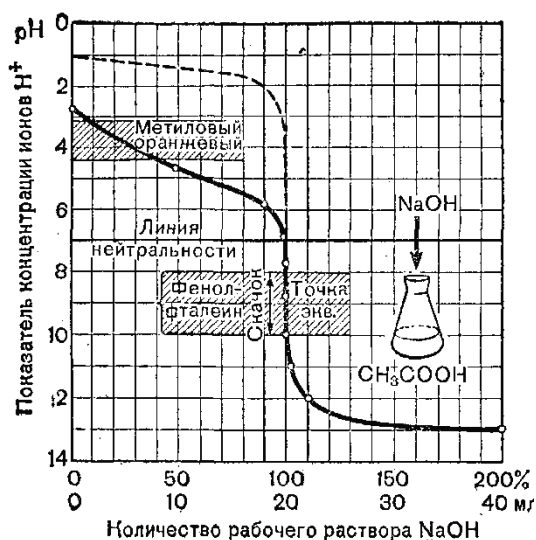


Рисунок 2 – Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

Образующаяся при титровании соль - ацетат натрия - дает при гидролизе слабощелочную среду, и поэтому точка эквивалентности не совпадает с линией нейтральности. Следовательно, для данного случая можно применить индикатор фенолфталеин, рН которого равен 9,0 и входит в область скачка. Возможность применения других индикаторов (метилового оранжевого, метилового красного, лакмуса) исключается, так как рТ их будут находиться вне зоны скачка кривой.

### ***В. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой***

При титровании слабого основания раствора аммиака в воде сильной кислотой для наглядности и удобства сравнения также берут 20 мл 0,1 н. слабого основания и добавляют из бюретки 0,1 н. раствор соляной кислоты. Необходимо отметить, что, поскольку в бюретке в данном случае будет кислота, а в колбе (для титрования) раствор гидроксида аммония, кривая титрования пойдет снизу вверх, так как начальная точка будет лежать при рН 0,1 н. раствора аммиака.

Точка эквивалентности будет соответствовать рН соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, и, следовательно, будет лежать в кислой среде (гидролиз).

Расчет начальной, конечной и промежуточных точек будет примерно идентичен второму случаю. Результаты его помещены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение рН при титровании 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида аммония 0,1 н. раствором соляной кислоты

Прибавлено HCl		Остаток NH <sub>4</sub> OH	рН
%	Мл	%	
0	0	100	11,3
50	10	50	9,4
90	18	10	8,4
99	19,8	1	7,3
99,9	19,98	0,1	6,2
100	20,00	0	5,1
		Избыток	
100,1	20,02	0,1	4
101	20,2	1	3
110	22	10	2

На основании этих данных аналогичным методом строят кривую (рисунок 3).

Анализируя характер кривой, можно сделать следующие выводы:

- точка эквивалентности расположена в слабокислой среде (рН = 5,0);
- начальная точка лежит в слабощелочной среде;
- скачок рН на кривой титрования от рН = 4,0 до рН = 6,2.

В данном случае для титрования могут быть применены индикаторы, интервал рН которых лежит в зоне скачка кривой титрования, а именно метиловый красный (рТ = 5,5) и метиловый оранжевый (рТ = 4,0).

Титрование слабых оснований слабыми кислотами не применяют, так как оно невозможно, что и подтверждает отсутствие скачка на кривой.

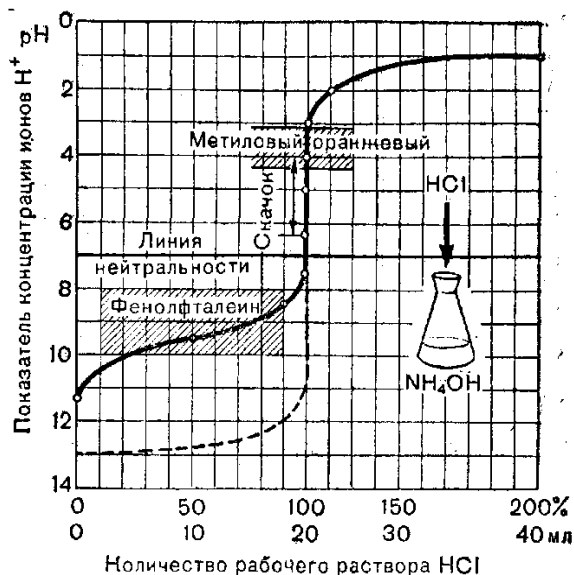


Рисунок 3 – Кривая титрования слабого основания сильной кислотой.

Многоосновные кислоты ионизируют по ступеням. Для сильных кислот ступенчатая ионизация не отражается на характере кривых титрования. Кривые титрования их идентичны кривым титрования одноосновных кислот. При титровании слабых многоосновных кислот для каждой ступени ионизации на кривой титрования определяется своя точка эквивалентности, которая характеризуется плавным перегибом (изгибом, рисунок 4).

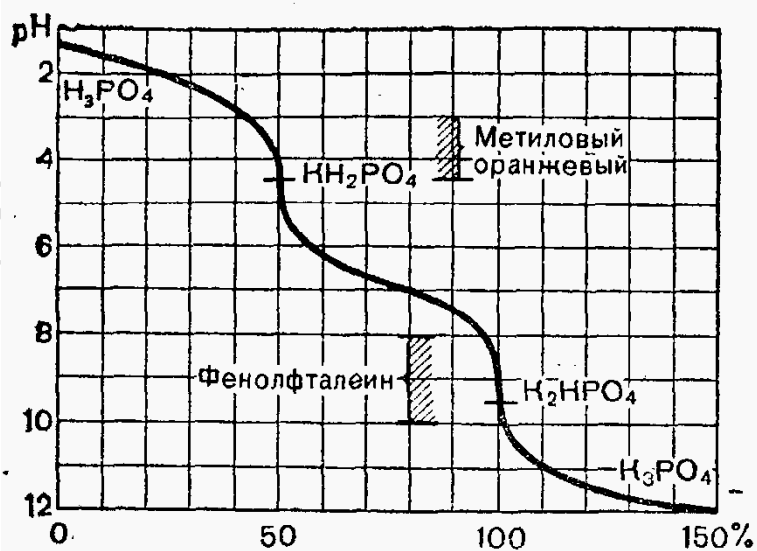


Рисунок 4 – Кривая титрования фосфорной кислоты

В том случае, когда эти перегибы резко вырисовываются, имеется возможность определить точки эквивалентности при титровании.

Аналогичные варианты наблюдают и при титровании многоатомных оснований.

**Выбор индикатора.** Прежде чем приступить к титрованию, необходимо рассчитать величину рН, при которой следует закончить процесс титрования. Определяя значение рН в точке эквивалентности и зная рН изменения окраски индикатора, подбирают соответствующий индикатор метода нейтрализации. Так, например, если мы хотим оттитровать раствор уксусной кислоты при помощи раствора гидроксида калия, мы узнаем рН в точке эквивалентности. Эта величина равна 9,0. Следовательно, берем индикатор с интервалом перехода около 9,0. Мы знаем, что таким индикатором является фенолфталеин, область перехода которого 8—10, а  $pT = 9,0$ .

Вести титрование в методе нейтрализации необходимо в присутствии индикатора, область перехода которого соответствует скачку рН.

## 5. Индикаторные ошибки титрования

Кроме метода кривых титрования, для выбора индикатора применяют способ вычисления индикаторной ошибки титрования.

Индикаторной ошибкой титрования называют погрешность, которая вызывается несовпадением показателя титрования, используемого индикатора с величиной рН в точке эквивалентности.

Благодаря этой погрешности анализируемый раствор или немного перетитровывают, или недотитровывают, поэтому после окончания титрования смесь содержит свободные ионы  $H^+$  или  $OH^-$ . Различают несколько типов индикаторных ошибок.

Водородная ошибка титрования обуславливается наличием в растворе избытка ионов водорода. Это может быть или в результате недотитрования сильной кислоты сильной щелочью ( $H^+$  нед-ошибка), или вследствие перетитрования сильного основания сильной кислотой ( $H^+$  пер-ошибка).

Гидроксильная ошибка может быть двух видов:  $OH^-$  нед-ошибка и  $OH^-$  пер-ошибка.

Кислотная ошибка титрования обуславливается наличием в растворе нейтральных молекул слабой кислоты.

Основная ошибка титрования вызывается присутствием в растворе (после окончания титрования) нейтральных молекул слабого основания.

### **Водородная ошибка титрования**

**Пример 1.** Вычислить водородную ошибку титрования, если даны показатель титрования индикатора рТ, нормальность раствора сильной кислоты  $n$ , объем ее  $V'$  мл и общий объем в конце титрования  $V''$  мл.

Решение.

Выведем формулу для расчета. Каждый миллилитр нормального раствора будет содержать  $n$ : 1000  $z$ -экв кислоты, а для титрования взяли

$\frac{n \cdot V''}{1000}$  г-экв кислоты, содержащих такое же количество грамм-ионов  $H^+$ .

Сколько же грамм-ионов  $H^+$  останется несвязанными, если титрование закончили при  $pH = pT$  применяемого индикатора?

Поскольку  $pH = -\lg [H^+]$ , постольку данным величинам  $pH$  и соответствует концентрация  $H^+$ . Оставшееся количество недотитрованных ионов  $H^+$  будет равно  $[H^+] = 10^{-pT}$  г-ион/л.

После титрования в объеме  $V''$  мл раствора количество грамм-ионов  $H^+$  будет равно:

Эта величина и является  $H^+$ -ошибкой:

$$\frac{n \cdot V''}{1000} - 100\% \quad \frac{10^{-pT} \cdot V''}{1000}$$

Отсюда  $H^+$ -ошибка будет равна:

$$y\% = \frac{10^{-pT} \cdot V''}{1000} - y\%$$

Таким образом вычисляют индикаторную ошибку и решают вопрос, можно ли применять данный индикатор или нет. В том случае, если индикатор не дан, его подбирают так, чтобы  $pT$  был возможно ближе к величине  $pH$  в точке эквивалентности (эта ошибка должна быть примерно  $\pm 0,2\%$ ).

**Пример 2.** Вычислить индикаторную ошибку, если титровать 0,12 н. раствор соляной кислоты 0,12 н. раствором гидроксида натрия с метиловым оранжевым.

Решение.

1. Точка эквивалентности при титровании соляной кислоты  $HCl$  гидроксидом натрия достигается при  $pH = 7$ , а титрование заканчивают при  $pH = 4$ . Следовательно, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество ионов  $H^+$  (избыточная кислотность), что и вызовет  $H^+$  нед- ошибку.

2. Так как нормальность обоих растворов одинакова, то на реакцию затрачиваются равные объемы кислоты и щелочи. Поэтому объем в конце титрования увеличится в два раза и будет равен  $2V'$ , т. е.  $V'' = 2V'$ .

Используя формулу, находим:

$H^+$ -ошибка (%)

Знак «минус» показывает, что анализируемый раствор  $HCl$  недотитрован. Величина 0,2% говорит о том, что погрешность не выходит за допустимые пределы, и, следовательно, индикатор метиловый оранжевый в данном случае применим.

### **Гидроксидная ошибка титрования.**

**Пример 3.** Вычислить ОН-ошибку, если титруют  $V'$  мл нормального раствора сильной щелочи сильной кислотой и если объем раствора в конце титрования будет  $V''$  мл.

Решение.

Титрование заканчивают при  $pH = pT$  взятого индикатора, т. е. в данном случае при  $pH = 14 - pT$ . Следовательно, в конце титрования  $[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$  Тогда в  $V''$  мл раствора будет содержаться:

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V''}{1000}$$

грамм-ионов  $OH^-$ , а это и будет ОН-ошибкой.

Для выражения данной ошибки в процентах также составляем пропорцию:

$$\frac{n \cdot V'}{1000} = 100 (\%)$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V''}{1000} = X (\%)$$

$$x(\%) = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V'' \cdot 100}{n \cdot V'}$$

**Пример 4.** При титровании 0,1 н. раствора соляной кислоты  $HCl$  0,1 н. раствором гидроксида натрия  $NaOH$  в присутствии фенолфталеина титрование заканчивается при  $pH = pT - 9$ , т. е. при  $[H^+] = 10^{-9}$  г-ион/л (в щелочной среде). Следовательно, при титровании будет иметься некоторый избыток щелочи, что приведет к ОН-ошибке, которую необходимо определить в %..

Решение.

Пользуясь формулой, имеем:

**Кислотная ошибка титрования.** Вычислим кислотную ошибку титрования, т. е. погрешность, вызванную наличием недиссоциированных молекул слабой кислоты в конце титрования ( $HAn$ ).

Написав уравнение постоянной диссоциации данной кислоты в растворе, имеем:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]}$$

Преобразовав данное уравнение, получим;

$$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{дис}}}$$

Поскольку HAn — кислота слабая, величина (HAn) практически будет равна общей концентрации свободной кислоты в растворе, а величина [An<sup>-</sup>] — концентрации соли в растворе.

Но каждый моль соли образуется в результате нейтрализации 1 моль кислоты. Поэтому отношение:

$$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}$$

можно рассматривать как отношение концентраций неоттитрованной части кислоты к оттитрованной и считать его мерой величины кислотной ошибки титрования.

Зная, что  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ , а  $K = 10^{-\text{pK}}$ , введем эти величины в уравнение

получим окончательную формулу:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{\text{pK}-\text{pH}}$$

**Пример 5.** Вычислить ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым.

Решение.

Для выяснения типа ошибки вычисляем pH раствора в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 8,74$$

При вычислении  $C_{\text{соли}}$  учитывается увеличение объема раствора в два раза при титровании. Вследствие этого  $C_{\text{соли}}$  будет равна 0,05 М.

Поскольку титрование с метиловым оранжевым заканчивается при pH = 4, то в растворе по окончании титрования будет присутствовать избыточная (неоттитрованная) уксусная кислота. Уксусная кислота - кислота слабая, поэтому она вызовет HAn-ошибку.

Используя уравнение:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{\text{pK}-\text{pH}} = 10^{4,76-4} = 10^{0,76}$$

и, следовательно, HAn-ошибка = 5,7. Отсюда следует, что неоттитрованная часть уксусной кислоты будет относиться к оттитрованной ее части как 5,7 : 1, т. е. из 6,7 части, взятой для титрования, кислоты останется неоттитрованной 5,4.

Выражая ошибку (в %), получим:

$$\begin{array}{l} 6,7 \text{ ч. кислоты составляет } 100\% \\ 5,7 \text{ ч.} \quad \text{————} \quad x \% \end{array}$$

Следовательно, титровать уксусную кислоту в присутствии индикатора метилового оранжевого нельзя, так как ошибка во много раз превышает допустимую величину.

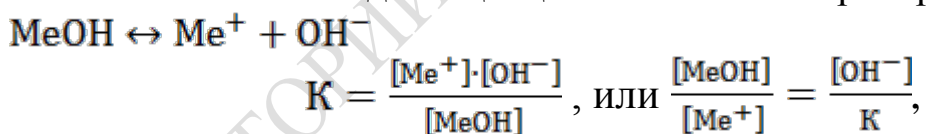
При выборе индикатора для титрования слабых кислот сильными основаниями рекомендуется руководствоваться правилом.

Если титрование нужно провести так, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, т. е. чтобы оставшаяся неоттитрованная часть составила не более 0,001 от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы рТ индикатора превышал бы величину рК не менее чем на 3 единицы, т. е.

$$pT \geq, \text{ или } pK + 3, \text{ или } 10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$$

Пользуясь этим правилом, можно сказать, что для получения хороших результатов уксусную кислоту можно титровать с индикаторами, у которых рТ ≥ 7,73. Следовательно, целесообразно использовать индикатор фенолфталеин с рТ = 9, крезоловый пурпурный с рТ = 8,2.

**Щелочная ошибка титрования.** Щелочная ошибка титрования вычисляется так же, как и кислотная. Для вычисления ошибки пишут уравнение постоянной диссоциации основания и преобразуют его:



Где

$$\frac{[\text{MeOH}]}{[\text{Me}^+]} = \frac{\text{неоттитр. основание}}{\text{оттитров. основание}} = \text{MeOH} - \text{ошибка}$$

Поскольку рН в конце титрования равен рТ, а рОН<sup>-</sup> = 14 - рТ. получим:

$$\text{MeOH} - \text{ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK-pT-14}$$

Следовательно, титрование может быть достаточно точным при условии, если MeOH-ошибка равна или меньше величины 10<sup>-3</sup>, т. е. рК + рТ - 14 ≤ 3, или рТ ≤ 11 — рК. Поэтому при титровании раствора аммиака в воде (р/С = 4,75) можно применить индикатор с рТ ≤ 6,25.



Для того положения можно использовать индикаторы метиловый красный ( $pT = 5,5$ ) и метиловый оранжевый ( $pT = 4$ ).

### 1 Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

Данная группа методов основана на окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают между рабочим раствором и определяемым веществом. К этой группе относятся:

а) перманганатометрия — рабочий раствор  $KMnO_4$  - окислитель, при помощи которого определяют ионы  $Fe^{2+}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CNS^-$  и др.;

б) иодометрия, где в качестве окислителя используют  $I_2$ , а в виде восстановителя  $I^-$ . Этим способом определяют  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Na_2SO_3$  и др.;

в) хроматометрия - в качестве окислителя применяют рабочий раствор бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ ;

г) броматометрия — используют в качестве рабочего раствора окислитель — бромат калия  $KBrO_3$ ;

д) ванадатометрия — рабочим раствором служит раствор ванадата аммония  $NH_4VO_3$ ;

е) цериметрия - окислителем и рабочим раствором являются различные соединения церия  $Ce(IV)$ .

### 2 Кривые титрования по методу окисления - восстановления

При редоксиметрическом титровании изменяются концентрации участвующих в реакции веществ или ионов, а, следовательно, и окислительно-восстановительный потенциал раствора ( $E$ ). Если величины окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующие различным моментам титрования, наносить на график, то получаются кривые титрования, аналогичные кривым, получаемым по методу кислотно-основного титрования.

В качестве примера рассчитаем и построим кривую титрования соли железа (II) перманганатом в кислой среде. Ионное уравнение этой реакции таково:

В любой из моментов титрований раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары:  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ . Следовательно, для вычисления величин  $E$  имеются два уравнения:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (11.1)$$

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (11.2)$$

Пока оттитровано еще не все железо (II), концентрации  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  для любого момента титрования вычислить очень легко. Концентрации оставшихся, не вошедших в реакцию  $MnO_4^-$ -ионов, вычислить гораздо труднее, так как приходится использовать константу равновесия данной окислительно-восстановительной реакции, которая должна быть известна, и учитывать концентрации ионов в каждый момент титрования. Поэтому удобнее пользоваться уравнением (11.1). Наоборот, при введении избытка перманганата легко вычисляются концентрации  $MnO_4^-$  и  $Mn^{2+}$  в растворе и гораздо труднее - концентрация оставшихся, не вошедших в реакцию  $Fe^{2+}$ -ионов; поэтому для вычисления  $E$  следует применять уравнение (11.2).

Рассчитывая первую точку на кривой титрования до прибавления перманганата в раствор, нужно учитывать, что в растворе не могут присутствовать только  $Fe^{2+}$ -ионы, а всегда в ничтожно малой концентрации присутствуют и  $Fe^{3+}$ -ионы. Поэтому для расчета первой точки на кривой титрования можно взять любое малое отношение  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ , например 1/10000, 1/1000 и т. п.

Вычислим потенциал раствора для момента, когда к 100 мл раствора  $FeSO_4$  прибавлено 50 мл раствора  $KMnO_4$  данной нормальности. Очевидно, в рассматриваемый момент только 50%  $Fe^{2+}$ -ионов, находившихся в 100 мл взятого раствора, перешло в  $Fe^{3+}$ . Поэтому можно написать:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,77 \text{ в}$$

Особенный интерес представляют те точки на кривой титрования, которые соответствуют 0,1 мл недостатка и 0,1 мл избытка  $KMnO_4$ , так как они определяют собой величину скачка потенциала около точки эквивалентности. Вычислим первую из этих точек (начало скачка). Поскольку в этот момент прилито 99,9 мл  $KMnO_4$ , т. е. на 0,1 мл меньше, чем требуется по уравнению реакции, в растворе осталось неоттитрованным железо (II) в объеме 0,1 мл и оттитровано все остальное количество  $Fe^{2+}$ , находившееся в объеме 99,9 мл первоначального раствора. Следовательно, для этого момента:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{99,9}{1} = 0,944 \text{ в}$$

Найдем теперь величину  $E$  в конце скачка, т. е. при введении 100,1 мл раствора перманганата. Из этого количества 100 мл затрачено на реакцию с  $\text{Fe}^{2+}$ , т. е.  $\text{MnO}_4^-$  восстановлен до  $\text{Mn}^{2+}$ . В виде  $\text{MnO}_4^-$  осталось то количество перманганата, которое содержалось в избытке (0,1 мл) раствора. Следовательно, отношение  $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$  в этот момент равно 0,1:100 и

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1 [\text{H}^+]^8}{100}$$

Если принять, что концентрация  $\text{H}^+$ -ионов в растворе равна 1 г-ион/л, то получим:

$$E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg 10^{-3} = 1,475 \text{ в}$$

Следовательно, скачок потенциала, обнаруживаемый в этих пределах титрования, будет равен  $1,475 - 0,944 = 0,531 \text{ в}$ .

Вычислим величину  $E$  в точке эквивалентности. Для этого в приведенных выше выражениях (11.1) и (11.2) уравнием коэффициенты при членах, содержащих логарифмы [путем умножения уравнения (11.2) на 5]. После этого оба уравнения почленно сложим

$$\begin{aligned} E &= 0,77 + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ + 5E &= 5 \times 1,51 + 0,058 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad - \end{aligned} \quad (11.3)$$

$$6E = 0,77 + 5 \times 1,51 + 0,058 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Так как в точке эквивалентности  $\text{MnO}_4^-$ - ионы вводятся в раствор в количестве, соответствующем уравнению реакции, то и при

равновесии на каждый оставшийся в растворе  $MnO_4^-$ -ион должно приходиться 5  $Fe^{2+}$ -ионов.

Следовательно, в точке эквивалентности концентрации  $Fe^{2+}$ - в пять раз больше концентрации  $MnO_4^-$ , т. е.  $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$ . В то же время:

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}].$$

Поделив второе из этих равенств на первое, получим:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \text{ и } \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1$$

А так как  $\lg 1 = 0$ , из уравнения (11.3) следует:

$$E = \frac{0,77 + 5 \times 1,51}{6} = 1,387 \text{ в}$$

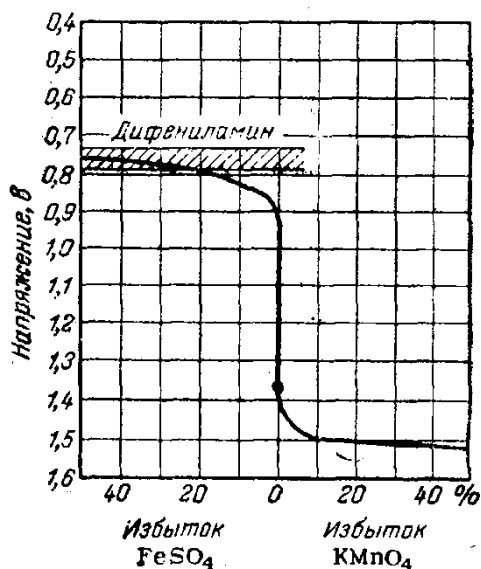


Рисунок 5 – Кривая титрования раствора  $FeSO_4$  перманганатом (при  $[H^+] = 1$ )

Кривая редоксиметрического титрования (рисунок 5) имеет такой же вид, как и кривые титрования по методам, основанным на реакциях соединения ионов. Вблизи точки эквивалентности здесь тоже наблюдается резкий скачок потенциалов. Наоборот, другие участки кривой идут полого, т. е. величина  $E$  изменяется при титровании очень медленно. Наличием скачка на кривой титрования можно воспользоваться для точного фиксирования точки эквивалентности с помощью индикаторов.

В то же время кривые редоксиметрического титрования обычно не зависят от разбавления раствора, поскольку в уравнение Нернста входит

отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением раствора не изменяется. Кроме того, область скачка на кривой редоксиметрического титрования можно значительно расширить, если один из образующихся при реакции ионов связывать в комплекс, чем иногда успешно пользуются на практике.

### 3 Индикаторы, применяемые в редоксиметрии

В некоторых случаях редоксиметрии при титровании оказывается возможным обойтись без индикаторов.

Подобное *безындикаторное титрование* возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом, особенно в кислой среде. Как известно, малиново-фиолетовая окраска  $MnO_4^-$  при этом исчезает в результате восстановления этого иона до почти бесцветного  $Mn^{2+}$ . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрасит раствор в явственно розовый цвет.

Без индикатора можно также титровать восстановители раствором иода, поскольку присущая ему темно-бурая окраска исчезает в результате восстановления  $I_2$  до  $I^-$ , и раствором соли церия (IV), так как он окрашен в желтый цвет, а соли церия (III) бесцветны. Однако результаты титрования получаются менее точными, чем при титровании перманганатом, потому что окраска перечисленных веществ менее интенсивна, чем окраска  $KMnO_4$ . Поэтому в редоксиметрическом титровании, как правило, применяют индикаторы.

Индикаторы для редоксиметрических титрований по их действию можно разделить на две группы.

1 Индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, крахмал является прекрасным индикатором на  $I_2$ , так как образует с иодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

2 Индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала. Такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

Из сказанного ясно, что *окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.*

Если обозначить эти формы схематически через  $Ind_{ок}$  и  $Ind_{вос}$ , то их превращения друг в друга можно представить при помощи следующего уравнения:  $Ind_{ок} + ne \leftrightarrow Ind_{вос}$

Очевидно, эта система представляет собой окислительно-восстановительную пару. Применяя к ней уравнение Нернста, получим:

$$E_1 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ind_{ок}]}{[Ind_{вос}]}$$

где  $E^0$  - стандартный потенциал данной пары, т. е. потенциал, отвечающий случаю, когда  $[Ind_{ок}] = [Ind_{вос}]$ .

Если к раствору какого-либо восстановителя (или окислителя) прибавить 1-2 капли раствора того или иного окислительно-восстановительного индикатора, то установится соответствующее потенциалу раствора отношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора. При этом раствор приобретет соответствующую данному отношению окраску. Если такой раствор титровать каким-либо окислителем (или восстановителем), то величина потенциала  $E$  будет изменяться. Соответственно будет меняться также и отношение  $[Ind_{ок}]/[Ind_{вос}]$ . Однако, как и для индикаторов метода кислотно-основного титрования, не всякое изменение этого отношения наш глаз воспринимает как изменение окраски. Если принять, что при  $E$  принять, что присутствие одной из различно окрашенных форм индикатора глаз перестает замечать тогда, когда концентрация ее становится в 10 раз меньше, чем концентрация другой формы, то для области перехода окислительно-восстановительного индикатора получим следующие пределы значений  $E$ :

$$E_1 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{10} = E^0 - \frac{0,058}{n} \quad (\text{окраска } Ind_{вос})$$

$$E_2 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{10}{1} = E^0 + \frac{0,058}{n} \quad (\text{окраска } Ind_{ок})$$

Следовательно, интервал перехода ( $pT$ ) описывается уравнением

$$pT = E^0 \pm \frac{0,058^*}{n}$$

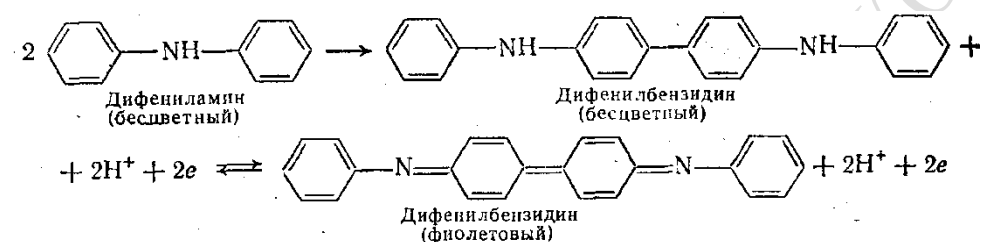
Таким образом, интервал перехода индикатора лежит между значениями двух потенциалов, один из них на  $0,058/n$  больше, другой на  $0,058/n$  меньше, чем его стандартный потенциал.

В случае индикатора дифениламина, для которого  $E^\circ = +0,76$  в, а  $n = 2$ , интервал перехода лежит в пределах:

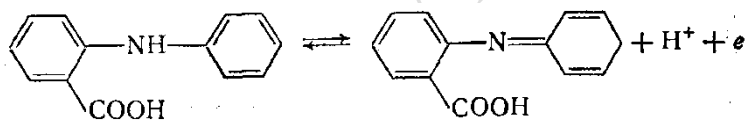
$$\begin{aligned} \text{от } E_1 &= 0,76 + \frac{0,058}{2} \approx 0,73 \text{ в} \\ \text{от } E_2 &= 0,76 - \frac{0,058}{2} \approx 0,79 \text{ в} \end{aligned}$$

Приведем несколько примеров редокс-индикаторов.

**Дифениламин** является одним из первых редокс-индикаторов, описанных в литературе;  $E^\circ$  дифениламина 0,76 в при  $\text{pH} = 0$ . Дифениламин вначале необратимо окисляется до дифенилбензида, который обратимо окисляется до дифенилбензида фиолетового:

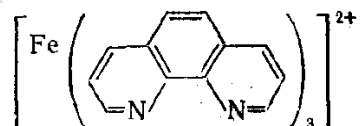


**N-Фенилантраниловая кислота.** Стандартный потенциал  $E^\circ$  этого индикатора равен 1,08 в; переход окраски от бесцветной к красно-фиолетовой обратим:

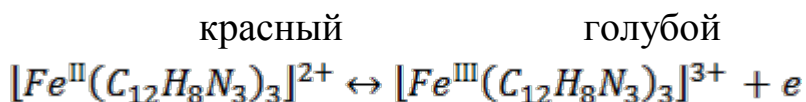


Реакция окисления аналогична реакциям, протекающим с другими дифениламинами.

**Ферроин.** Этот индикатор принадлежит к группе очень интересных индикаторов, которые представляют собой комплексы неорганических ионов с органическими реагентами. Ферроин-комплексное соединение 1,10-фенантролина (о-фенантролин) с железом. (II), окрашенное в ярко-красный цвет:



При окислении ферроина образуется комплексное соединение  $\text{Fe}^{111}$ , имеющее бледно-голубой цвет:



Потенциал перехода окраски зависит от  $[\text{H}^+]$ ; в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $E^\circ = 1,06$  в.

Чтобы окраска окислительно-восстановительного индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

Основной недостаток окислительно-восстановительных индикаторов в том, что в зависимости от рН раствора обычно изменяется значение потенциала, при котором наблюдается переход индикатора из одной формы в другую. Изменение окраски некоторых окислительно-восстановительных индикаторов происходит довольно медленно, нередко образуются промежуточные соединения.

Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		$E^0$ , в при [H <sup>+</sup> ]=1
	Ind <sub>ок</sub>	Ind <sub>вос</sub>	
Дифениламин	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+0,76
Дифениламиназосульфоновая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+0,84
Фенилантраниловая кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	+1,08
о-Фенантролин-Fe <sup>2+</sup> -комплекс (ферроин)	Бледно-голубой	Красный	+1,06
о,о'-Дифениламиндикарбоновая кислота	Сине-фиолетовый	Бесцветный	+1,26

#### 4 Скорость реакций окисления - восстановления

Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, затрудняющих их использование в титриметрическом анализе.

К этим особенностям относится, например, обратимость. Поэтому в некоторых случаях приходится тем или иным способом сдвигать



равновесие в желаемом направлении. Другой особенностью является различная скорость разных окислительно-восстановительных реакций.

Зная  $E^\circ$ , можно лишь предвидеть возможность или невозможность прохождения окислительно-восстановительной реакции: данная система может быть окислена лишь такой системой, окислительно-восстановительный потенциал которой выше. Следует учитывать также и скорость протекания реакции: система может иметь очень высокий потенциал, но действовать как окислитель с очень малой скоростью, например для персульфата  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,0$  в, однако этот окислитель реагирует с некоторыми восстановителями с такой малой скоростью, что ее можно считать равной нулю.

Как известно, медленно протекающие реакции непригодны для титрования, так как оно в этом случае не только затянулось бы, но не могло бы быть выполнено достаточно точно. Поэтому при использовании таких реакций в объемном анализе необходимо их ускорять.

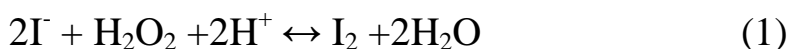
Есть ряд способов для увеличения скорости реакций:

1. **Повышение температуры.** Как правило, с повышением температуры на каждые 10 град скорость реакции увеличивается в 2-3 раза. Поэтому нередко реакция, практически не идущая при комнатной температуре, при нагревании протекает с достаточной скоростью. В качестве аналитически важного примера можно привести реакцию, происходящую при титровании сурьмы (III) броматом калия в кислой среде:



При комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Титрование проводят при 70-80°C, в этих условиях титрование проходит нормально, так как скорость реакции значительно увеличивается.

2. **Изменение  $[\text{H}^+]$  и концентраций реагирующих веществ.** Согласно закону действия масс скорость химических реакций в гомогенной (однородной) среде прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрации эти должны быть взяты в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Например, скорость реакции:



по закону действия масс должна равняться:

$$v = k [\text{I}^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2$$

где  $k$  — константа скорости реакции.

Если концентрации всех трех веществ сделать одинаковыми, равными  $C$ , то получим:

$$v = kC^5$$

Однако, в действительности скорость этой реакции пропорциональна не пятой степени концентрации, а ее квадрату, т. е.  $v = kC^2$ . Причина отклонений заключается в том, что в процессе реакций часто происходит не только переход электронов, но и изменение состава участвующих в реакции ионов. Сложные реакции проходят всегда через ряд промежуточных стадий, так что уравнения реакций не отражают действительного течения процесса, а являются лишь суммарными. Скорость же всего процесса зависит именно от скоростей течения отдельных промежуточных стадий и потому не может быть заранее определена на основании суммарного уравнения реакции.

Обычно неизвестно, каковы именно эти промежуточные стадии. В отдельных случаях, однако, удается выяснить их и, таким образом, проследить действительное течение процесса.

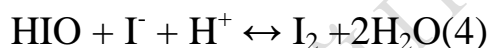
Например, реакция (1), является, судя по приведенному уравнению, пятимолекулярной. Экспериментально установлено, что в одной из промежуточных стадий ее происходит образование аниона иодноватистой кислоты по уравнению:



Далее, образовавшиеся  $IO^-$  -ионы соединяются с  $H^+$ :



и, наконец,  $HIO$ , являющаяся энергичным окислителем, окисляет  $I^-$ -ионы:



Почленно складывая уравнения (2), (3) и (4), получаем суммарное уравнение реакции (1).

Очевидно, скорость подобной сложной реакции определяется скоростью наиболее медленно протекающей промежуточной стадии ее. Наиболее медленной стадией рассматриваемого окислительно-восстановительного процесса является реакция (2), а так как она бимолекулярная, скорость всего процесса должна быть пропорциональна квадрату концентрации, что и наблюдается на опыте.

Следовательно, отклонения от закона действия масс, наблюдаемые в отношении скоростей окислительно-восстановительных реакций, являются лишь кажущимися и объясняются существованием обычно точно неизвестных промежуточных стадий окислительно-восстановительных процессов.

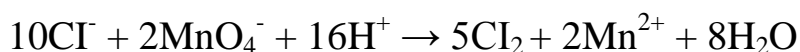
**3. Присутствие катализатора.** Различают положительные катализаторы, которые ускоряют реакции, и отрицательные, замедляющие их. Катализатором может быть постороннее вещество и может быть продукт реакции — *автокатализ*.

В качестве примера можно привести реакцию между оксалатионом и перманганатом. Эта реакция рассматривалась многими исследователями. Впервые она была детально изучена Н. А. Шиловым. Известно, что если смешать чистые, не содержащие примесей растворы щавелевой кислоты и перманганата калия, то реакция, несмотря на большую разность потенциалов, практически не протекает. И только спустя значительный промежуток времени реакция начинает протекать с большой скоростью. При титровании растворов оксалата перманганатом первые капли перманганата обесцвечиваются очень медленно, но потом реакция протекает очень быстро, и перманганат обесцвечивается мгновенно. Уже давно было замечено, что реакция протекает быстро лишь в том случае, если в растворе присутствуют  $Mn^{2+}$ -ионы, которые играют роль катализатора в данной реакции. Пока их концентрация мала, реакция протекает медленно. Это типичный пример автокатализа.

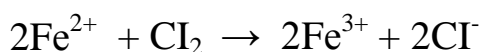
4. **Индукцированные реакции.** Скорость химической реакции может резко изменяться при возникновении индуцированных (сопряженных) реакций. Явление химической индукции известно более ста лет. Его изучали и изучают многие исследователи, так как возникновение индуцированных реакций служит источником многих ошибок в анализе. Сущность явления состоит в том, что некоторые окислительно-восстановительные реакции без индуктора не протекают или протекают медленно. Индуктор в отличие от катализатора обязательно принимает участие в первичной реакции и не регенерируется.

В качестве примера индуцированных реакций рассмотрим реакцию титрования солей  $Fe^{2+}$  перманганатом:

Как видно из уравнения, реакция идет с участием  $H^+$ -ионов, и поэтому ее следует проводить в кислой среде. Однако для количественного протекания реакции далеко не безразлично, с какой кислотой вводят  $H^+$ -ионы. Опыт показывает, что при титровании в сернокислой среде расход перманганата строго соответствует содержанию  $Fe^{2+}$  и результат определения получается правильным. Наоборот, при титровании в присутствии  $HCl$  или хлоридов наблюдается повышенный расход  $KMnO_4$ . Это указывает на то, что он затрачивается на какую-то побочную реакцию. Если учесть, что титруемый раствор пахнет хлором, станет ясным, что эта реакция протекает следующим образом:



Конечно, хлор, образующийся в этой реакции, должен, в свою очередь, окислять  $\text{Fe}^{2+}$ :



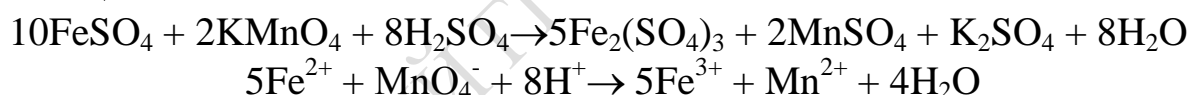
Если бы весь хлор оставался в растворе, то количество окисленного им железа было бы строго эквивалентно количеству перманганата, затраченного на образование  $\text{Cl}_2$ . В действительности, часть хлора успевает улетучиться, что и является причиной повышенного расхода  $\text{KMnO}_4$  при титровании.

Таким образом, реакция между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$  индуцирует реакцию между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

## Лекция 12

### 1 Основы метода перманганатометрии

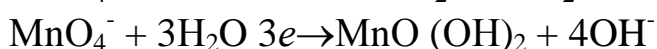
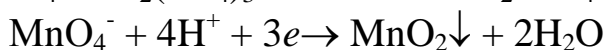
В основе метода перманганатометрии лежит реакция окисления ионом перманганата  $\text{MnO}_4^-$ . Окисление можно проводить перманганатом калия в кислой, щелочной или нейтральной среде. При реакции в кислой среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (II) и малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается:



Марганец снижает степень окисления на 5 единиц, что указывает на то, что  $\text{MnO}_4^-$  принимает пять электронов. Значит, грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен в данном случае:

$$\mathcal{E} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ (г)}$$

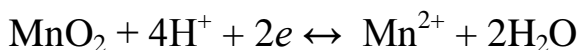
При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), например до марганцоватистой кислоты  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :



Ион  $\text{MnO}_4^-$  принимает 3 электрона. Следовательно, грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  здесь будет равен:

$$\mathcal{E} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ (г)}$$

Ион  $\text{Mn}^{2+}$  и оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$  переходят друг в друга:



При увеличении концентрации ионов водорода в растворе равновесие сдвигается в сторону образования иона  $\text{Mn}^{2+}$ , и если бы в результате реакции окисления вещества перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде и образовался бы оксид марганца (IV), то он восстановился бы сразу же до  $\text{Mn}^{2+}$  ввиду большой концентрации ионов водорода. При малых же концентрациях ионов  $\text{H}^+$  равновесие сдвигается в сторону образования оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , что и наблюдается при ведении реакции в щелочной или нейтральной среде.

В перманганатометрии реакцию почти всегда проводят в кислой среде, так как в результате реакции образуются почти бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , при окислении же в щелочной или нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок  $\text{MnO}_2$ , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности. Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше ( $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51$  в), чем в щелочной ( $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = +0,59$  в), и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

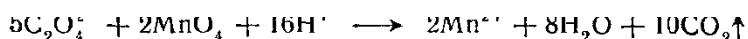
## 2 Установка титра рабочего раствора $\text{KMnO}_4$

Для установки титра раствора  $\text{KMnO}_4$  предложено много различных стандартных веществ, например  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , металлическое железо и т. п.

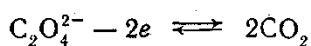
Наиболее удобными являются  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба эти вещества должны быть химически чистыми и строго соответствовать своим формулам.

Очистка  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  легко достигается перекристаллизацией соли из воды и высушиванием при  $240-250^\circ\text{C}$ . Оксалат натрия негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Щавелевую кислоту очищать несколько труднее, чем  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; она также негигроскопична, но содержит кристаллизационную воду, и в отличие от  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  способна выветриваться.

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению:



Окисление  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов происходит по схеме:



Следовательно, грамм-эквиваленты  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равны соответственно:

$$\mathfrak{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134,00}{2} = 67,00 \text{ г}$$

$$\mathfrak{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г}$$

**Приготовление раствора стандартного вещества.** На аналитических весах берут точную навеску около 0,335 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или 0,315 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переносят ее без потерь в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают нормальность раствора.

**Титрование.** Помещают в колбу для титрования 15-20 мл 2н. раствора серной кислоты и нагревают до 80-85 °С.

Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 мл) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается).

Раствор  $\text{KMnO}_4$  помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор  $\text{KMnO}_4$  приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора  $\text{KMnO}_4$  обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного  $\text{Mn}^{2+}$ , являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий в течение 30 сек бледно-розовый цвет.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся отсчетов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) берут среднее.

**Расчет.** По израсходованным на титрование объемам растворов  $\text{KMnO}_4$  и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,05 н. раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Однако применение его связано с некоторыми практическими затруднениями. Очень трудно получить перманганат калия в чистом виде. Обычно он загрязнен следами оксида марганца (IV). Кроме того, дистиллированная вода обычно содержит следы веществ, которые восстанавливают перманганат калия с образованием оксида марганца (IV). Раствор, приготовленный отвешиванием определенного количества химически чистой соли, растворением ее и разбавлением в мерной колбе, нельзя считать титрованными. Титр его можно установить не ранее чем через 7—12 дней после приготовления раствора. Чтобы раствор был

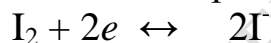
достаточно устойчив и титр его не изменялся. надо удалить из него оксид марганца (IV)  $MnO_2$ , для чего необходимо пропустить раствор перед его употреблением через фильтр, не восстанавливающий перманганат калия  $KMnO_4$ . Присутствие оксида марганца (IV) каталитически ускоряет саморазложение перманганата калия при стоянии раствора. Кислые растворы перманганата калия нельзя сохранять, так как они разлагаются быстрее нейтральных растворов.

Надо иметь в виду, что перманганат калия окисляет резину, корковые пробки, фильтровальную бумагу, поэтому нельзя фильтровать раствор перманганата калия через бумажный фильтр, а использовать для этих целей стеклянные фильтры или сливать раствор сифоном.

### 3 Общая характеристика метода иодометрии

*Иодометрией* называется метод титрометрического анализа, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода.

В качестве окислителя выступает элементарный иод, который способен вступать в реакцию с некоторыми восстановителями:



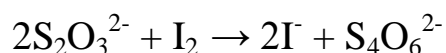
Стандартный потенциал пары  $E^\circ I_2/2I^-$  сравнительно невелик, он равен +0,54 в. Из этого следует, что в отличие от  $KMnO_4$  свободный иод является относительно слабым окислителем. Наоборот, иодид-ионы - значительно более сильный восстановитель, чем ионы  $Mn^{2+}$ .

Положение пары  $I_2/2I^-$  примерно в середине таблицы окислительных потенциалов показывает, что: а) существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным иодом (таковы все восстановители, имеющие  $E^\circ < +0,54$  в); б) имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться  $I^-$ -ионами (таковы все окислители, имеющие  $E^\circ > +0,54$  в).

Отсюда возникает возможность двойного использования окислительно-восстановительных свойств пары  $I_2/2I^-$  в титриметрическом анализе: для определения восстановителей - окислением их раствором иода и для определения окислителей - восстановлением иодид-ионами.

Измеряя количество поглощенного или выделенного иода, можно вычислить количество окислителей или восстановителей. Однако следует иметь в виду, что подобные определения возможны лишь в том случае, если эти обратимые реакции сделать практически необратимыми, т. е. чтобы они протекали до конца в нужную сторону.

**Определение восстановителей.** В качестве примера можно рассмотреть окисление тиосульфата натрия свободным иодом. Схему процесса можно представить следующим образом:



При титровании раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  раствором иода присущая иоду темно-бурая окраска моментально исчезает. Когда же весь  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  будет окислен, одна лишняя капля раствора иода окрасит титруемую жидкость в бледно-желтый цвет. Здесь, следовательно, как и в перманганатометрии, можно титровать без индикатора.

Однако окраска иода, получающаяся в конце титрования, слаба, и это затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Поэтому гораздо удобнее применять в качестве индикатора чувствительный реактив на иод - раствор крахмала, образующий с иодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной лишней капли иода. Можно также титровать раствор иода тиосульфатом до обесцвечивания синего раствора от одной капли последнего. В этом случае *раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования*, когда иода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-желтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда иода в растворе еще много, то образующееся в большом количестве соединение иода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор легко перетитровать.

Зная нормальность раствора иода и затраченные на титрование объемы растворов его и тиосульфата, можно найти нормальность и титр раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Наоборот, по известной нормальности или титру раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  можно подсчитать нормальность и титр раствора иода.

Аналогично определяют ряд других восстановителей, способных восстанавливать  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$ -иона.

**Определение окислителей.** Поскольку при определении восстановителей титруют раствором иода, естественно ожидать, что при определении окислителей, основанном на восстановлении их ионами  $\text{I}^-$ , придется титровать раствором  $\text{KI}$ . Однако в действительности такое титрование провести нельзя ввиду невозможности фиксировать точку эквивалентности. Так как при титровании раствором  $\text{KI}$  какого-нибудь окислителя конец реакции характеризовался бы прекращением образования свободного иода. Но этот момент, очевидно, заметить нельзя. Действительно, выше указывалось, что, пользуясь крахмалом в



качестве индикатора, легко заметить момент появления в растворе  $I_2$  (посинение) или момент его исчезновения из раствора (обесцвечивание синего раствора), но не момент прекращения образования  $I_2$ .

Поэтому в рассматриваемом случае применяют *косвенный метод* -метод замещения.

Схема иодометрического определения окислителей такова:

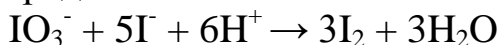
а) кислота + KI (избыток в колбе) + определяемый окислитель, отмеренный пипеткой (или навеска)  $\rightarrow$  выделение  $I_2$  (при стоянии);

б)  $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$  (титрование  $I_2$  тиосульфатом).

Понятно, что когда  $H^+$ -ионы в реакции на стадии (а) не участвуют, то подкисление раствора, излишне. Избыток же KI необходим для растворения  $I_2$  и предупреждения его улетучивания.

По этой схеме можно иодометрически определять многие окислители, способные окислять  $I^-$  до  $I_2$ . Таковы, например,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$ , белильная известь  $CaOCl_2$ , нитриты, перекись водорода, соли железа (III), соли меди (II) и др.

**Определение кислот.** Иодометрический метод применяют также для определения кислот:



Как видно из уравнения, при реакции расходуются  $H^+$ -ионы и выделяется эквивалентное количество иода. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом и по затраченному объему и нормальности раствора его вычисляют нормальность и титр соответствующего раствора кислоты.

Таким образом иодометрическое титрование имеет весьма широкое применение. Важным преимуществом его является *большая точность*, связанная с высокой чувствительностью применяемого индикатора - раствора крахмала. Наименьшая концентрация свободного иода, которую можно обнаружить с помощью иод-крахмальной реакции, составляет при комнатной температуре от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  н. при условии, если в растворе присутствует хотя бы немного (0,001 н. или больше)  $I^-$ -ионов. При отсутствии их реакция менее чувствительна.

#### 4 Условия проведения иодометрических определений

1. Потенциал пары  $I_2/2I^-$  невелик, потому многие иодометрические реакции обратимы и только при создании надлежащих условий они протекают практически до конца.

2. Иод - вещество летучее, поэтому *титрование ведут на холоду*. Это необходимо также и потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

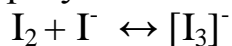
3. Иодометрическое титрование *нельзя проводить в щелочной среде*, так как иод реагирует со щелочами:



Присутствие же гипоиодида  $\text{IO}^-$  недопустимо, так как, являясь более сильным окислителем, чем  $\text{I}_2$ , он окисляет тиосульфат частично до сульфата. Чем больше концентрация  $\text{OH}^-$  в растворе, тем большее количество тиосульфата превращается в сульфат. Из-за этой побочной реакции точное вычисление результатов анализа становится невозможным. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы рН раствора не превышал 9.

В тех случаях, когда при реакции образуются  $\text{H}^+$ -ионы, для практически полного протекания ее в нужном направлении приходится эти ионы связывать, что достигается прибавлением  $\text{NaHCO}_3$ . При этом раствор приобретает слабощелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ), не мешающую титрованию.

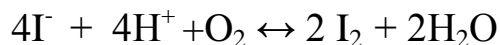
4. Растворимость иода в воде мала, поэтому при иодометрических определениях окислителей необходимо применять значительный избыток  $\text{KI}$ . Это способствует растворению выделенного при реакции иода, который с  $\text{KI}$  образует нестойкий комплексный ион  $[\text{I}_3]^-$ :



Образование этого соединения не мешает титрованию иода тиосульфатом, так как раствор его, вследствие обратимости написанной выше реакции, содержит достаточное количество иода. Кроме того, избыток  $\text{KI}$  способствует ускорению реакции между  $\text{I}^-$  и определяемым окислителем и более полному течению ее в нужном направлении.

5. Скорость реакции между определяемым окислителем и  $\text{I}^-$ -ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося иода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

6. Реакционную смесь сохраняют в темноте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления  $\text{I}^-$ -ионов до  $\text{I}_2$  кислородом воздуха:

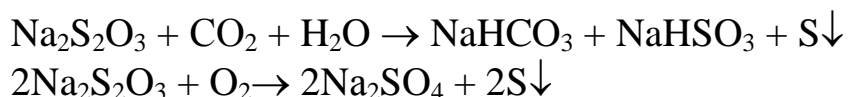


## **5 Приготовление и установка титра рабочих растворов для иодометрии**

**Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия.** Учитывая высокую чувствительность крахмала к свободному иоду, в иодометрии употребляют рабочие растворы меньшей концентрации, чем в других методах титриметрического анализа. Обычно применяют 0,05-0,01 н. раствора.

Грамм-эквивалент тиосульфата натрия определяют по его реакции с иодом. Из этой реакции следует, что два иона  $S_2O_3^{2-}$  тиосульфата взаимодействуют с молекулой иода, отдают при этом два электрона, превращаясь в тетрагидрат-ион. Следовательно,  $\mathcal{E}_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,19 \text{ г}$ . Для приготовления 1 л приблизительно 0,01 н. раствора необходимо взять около 2,5 г соли  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

Приготовить титрованный раствор тиосульфата натрия путем взятия точной навески не представляется возможным, так как эта соль на воздухе очень легко выветривается. В водных растворах тиосульфат может разлагаться угольной кислотой и кислородом воздуха:

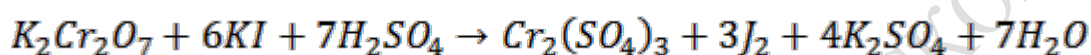
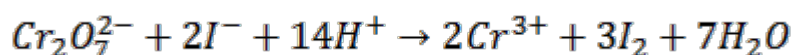
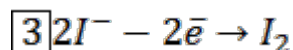


Наибольшему разложению тиосульфат натрия подвергается под влиянием микроорганизмов (тиобактерии) и света. Поэтому раствор тиосульфата вначале готовят приблизительно требуемой концентрации, дают ему постоять около 10 дней и только после этого устанавливают его титр по какому-либо исходному веществу. Перед титрованием раствор тиосульфата натрия готовят следующим образом: дистиллированную воду, предназначенную для растворения тиосульфата натрия, предварительно кипятят для удаления оксида углерода (IV) и уничтожения бактерий. Затем воду охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым гидроксидом калия KOH. На технических весах берут грубую навеску тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  и растворяют ее в прокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. К раствору добавляют 0,2 г карбоната натрия  $Na_2CO_3$  на каждый литр раствора. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде.

Титр раствора тиосульфата натрия устанавливается обычно при помощи приготовленного стандартного раствора дихромата калия.

**Установка титра раствора тиосульфата натрия по дихромату калия.** Дихромат калия - хорошее вещество для установки титра раствора тиосульфата натрия. Его легко можно получить в химически чистом виде путем перекристаллизации. Он не содержит кристаллизационной воды. Растворы дихромата калия очень устойчивы. Дихромат калия - сильный окислитель. Непосредственное титрование окислителей тиосульфатом натрия (и наоборот) не производится в связи с возникновением побочных реакций и трудностью определения эквивалентной точки. При установке титра тиосульфата натрия по дихромату калия применяют метод замещения. Для этого используют вспомогательный раствор иодида калия. Установка титра тиосульфата

натрия по дихромату калия сводится к тому, что дихромат калия как окислитель выделяет из иодида калия свободный иод в количестве, эквивалентном взятой навеске дихромата калия. Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



$$\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294,21}{6} = 49,04 \text{ (г)}$$

Если приготовить раствор тиосульфата натрия приблизительно 0,05 н., то и раствор дихромата калия приблизительно нужен той же концентрации.

$$\text{Теоретическая навеска } K_2Cr_2O_7 = \frac{49 \cdot 0,05}{4} = 0,6 \text{ (г)}$$

Берут фактическую навеску дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  на аналитических весах, количественно переносят ее в мерную колбу на 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, после чего доливают воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор. На основании фактической навески рассчитывают нормальность раствора дихромата калия.

Титрование ведут следующим образом. В коническую колбу приливают 20 мл раствора иодида калия, содержащего соли приблизительно в 1,5-2 раза больше по сравнению со взятой фактической навеской дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . Затем приливают сюда 15-20 мл 20-процентного раствора серной кислоты и точно отмеренный пипеткой объем (20 или 25 мл) стандартного раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . Дают раствору постоять в темноте около 5 мин для завершения реакции, после чего прибавляют 100-150 мл воды и титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия, титр которого требуется установить. Вначале титрование ведут без индикатора и

только после того, как раствор делается светло-желтым, прибавляют 2-3 мл крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора и появления зеленой вследствие образования ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Приготовление и установка титра раствора иода.** Для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н. раствора иода необходимо взять 12,7 г химически чистого иода. В колбу на 1000 мл помещают около 20-25 г чистого иодида калия и растворяют его в 50-60 л воды. Затем прибавляют рассчитанное количество иода - 12,7 г и после его растворения доливают водой до метки. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия. После того как раствор приобретет светло-желтую окраску, добавляют 2-3 мл крахмала. Титрование заканчивают после того, как синяя окраска раствора полностью исчезнет. Следует иметь в виду, что титр раствора иода со временем может измениться вследствие действия света и улетучивания иода. Поэтому титр рабочего раствора иода обычно время от времени проверяют.

Приготовление раствора иода по точной навеске химически чистого иода требует проведения предварительной подготовки. Иод обычно содержит примеси хлора, различных соединений иода с другими галогенами, а также гигроскопическую воду. Для очистки его пользуются тем, что давление паров твердого иода, равное атмосферному давлению, достигается при температуре более низкой, чем температура плавления иода. Поэтому, если нагревать твердый иод, он, не плавясь, обращается в пар, который конденсируется, образуя кристаллы на более холодных частях сосуда. Этот процесс испарения твердого тела, происходящего без образования жидкой фазы, называется *возгонкой* или *сублимацией*.

Для того чтобы путем сублимации очистить иод от примесей, нужно предварительно превратить их в нелетучие вещества. Для этого иод растирают в яшмовой или агатовой ступке с KI и CaO. Окись кальция поглощает воду, образуя  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , тогда как KI образует с примесями галогенидов свободный иод и нелетучие соли. Смесь иода с KI и CaO помещают в совершенно сухой стакан, накрывают его круглодонной колбой, наполненной холодной водой и осторожно нагревают на плитке. Время от времени оседающие на холодной поверхности колбы кристаллы иода переносят стеклянной палочкой на предварительно тарированное часовое стекло и взвешивают на технических весах. Процесс сублимации продолжают до тех пор, пока не будет получено столько иода, сколько необходимо для приготовления раствора его.

**Раствор крахмала.** Для приготовления раствора крахмала взвешивают 0,5 г так называемого «растворимого крахмала» и тщательно растирают его с несколькими миллилитрами холодной воды. Полученную пасту вливают в 100 мл кипящей воды, кипятят еще около 2 мин (пока раствор не станет прозрачным) и фильтруют горячим. Вместо фильтрования можно дать крахмалу осесть на дно сосуда и при титровании пользоваться только верхним слоем совершенно отстоявшейся жидкости.

Нужно иметь в виду, что растворы крахмала являются хорошим питательным субстратом для микроорганизмов и потому скоро портятся. Более устойчивый раствор крахмала можно получить, прибавляя к нему (в момент приготовления) несколько миллиграммов  $\text{HgI}_2$ .

С каплей 0,02 н. раствора иода, прибавленной к 50 мл воды, 2-3 мл раствора крахмала должны давать синюю окраску. Если она получается не синей, а фиолетовой или буровой, это указывает на непригодность крахмала в качестве индикатора.

## **Лекция 6: Физико-химические методы анализа. Классификация основных физико-химических методов анализа**

1. Общая характеристика физико-химических и физических методов анализа.
2. Роль физико-химических методов анализа в аналитической химии.
3. Классификация физико-химических методов анализа.

Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д. И. Менделеева, Я. Г. Ван-Гоффа, Н. С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химических равновесных систем. Результаты подобных исследований выражаются в диаграммах «состав-свойство». Исследование этих диаграмм дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияния отдельных компонентов на свойства всей системы. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных свойств сложных систем для определения их состава.

В большинстве случаев зависимость свойства от состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т. е. свойство оказывается многозначной функцией состава, что

затрудняет использование его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав-свойство», на которых состав однозначно определяет свойство. В практику аналитической химии широко вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или другое свойство используется как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа, в первую очередь, связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка  $10^{-5}$  моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум составляет  $10^{-9} - 10^{-10}$  моль/л. В связи с тем, что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следов веществ, это преимущество физико-химических методов становится особенно актуальным. Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях. Для анализов малых навесок и определения следовых количеств примесей эти методы оказываются незаменимыми.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализов полупроводниковых материалов, материалов атомной промышленности, определения следовых количеств средств защиты растений, определения загрязненности воздуха, воды и в ряде других областей.

## Классификация физико-химических методов анализа

В зависимости от используемых свойств различают следующие группы физико-химических методов анализа:

**А.** Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем:

Фотометрические методы  
Рефрактометрический метод  
Поляриметрический метод  
Люминесцентный метод  
Спектральный метод

**Б.** Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем:

Электроанализ  
Кондуктометрический метод  
Потенциометрический метод  
Полярграфические методы

**В.** Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем:

Масс-спектрометрический метод  
Термометрические методы  
Радиохимический анализ  
Метод электронного парамагнитного резонанса  
Метод ядерного магнитного резонанса  
Анализ по теплопроводности

Из физико-химических методов разделения веществ следует отметить экстракцию, ионный обмен, хроматографию, диализ, электрофорез и другие.

### Принцип устройства систем анализаторов

Применение физико-химических методов анализа дает возможность проводить автоматический контроль процессов и их автоматическое регулирование. В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы. Любой автоматический анализатор состоит из следующих основных частей (рисунок 1):

*Блок контроля* - сосуд, в котором протекают регулируемые процессы и происходит изменение регулируемых параметров.

*Измерительный блок* - прибор, определяющий значения регулируемого параметра.

*Регистрирующий блок* - прибор, регистрирующий значения регулируемого параметра. Регистрирующий блок может быть указывающим или автоматически записывающим.



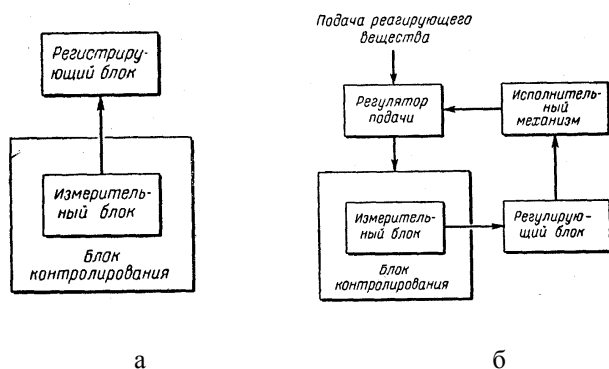


Рисунок 1 – Схема автоматического контроля:

- а*—с помощью автоматического анализатора;  
*б*—с помощью автоматического регулятора.

Схемы для автоматического регулирования процессов вместо регистрирующего блока включают следующие приборы (рисунок 1.1 б):

*Регулирующий блок* - прибор, обеспечивающий сравнение измеренного значения параметра с определенным, ранее заданным значением параметра, нормальным для данного технологического процесса. В зависимости от технологического процесса заданное значение параметра может быть постоянным или переменным по ходу технологического процесса.

*Исполнительный механизм* управляется регулирующим блоком в зависимости от значений регулируемого параметра. Исполнительный механизм воздействует на регулятор подачи реагирующего вещества. В некоторых схемах регулятор подачи отсутствует и его роль выполняет исполнительный механизм.

Действие измерительных блоков основано на изменениях некоторых физико-химических величин — электропроводности, окраски веществ, мутности, электродвижущей силы и др. В качестве регулирующих и регистрирующих блоков применяют приборы для измерения фототоков, гальванометры, приборы для измерения показателей преломления и др.

## Лекция 7: Электрохимические методы анализа

1. Потенциометрия.
2. Вольтамперометрия. Полярография как одна из разновидностей вольтамперометрии.
3. Кондуктометрический анализ. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.

Широкое использование электрохимических методов анализа обусловлено рядом их преимуществ: чувствительностью, воспроизводимостью, возможностью автоматизации измерений и доступностью измерительных приборов. Теоретические основы электрохимических методов наиболее близки к теоретическим основам химических процессов, что позволяет применять их как для качественного и количественного химических анализов, так и для исследования химических равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

Особое значение имеют электрохимические методы в анализе малых образцов, где размеры проб предельно ограничены. Правильность и воспроизводимость измерений в данных методах обычно зависят не от абсолютного количества определяемого компонента, а от его концентрации. Поэтому проведение измерений при малых объемах раствора позволяет снизить пределы определения до  $10^{-9}$  г.

Наиболее простой вариант электрохимического определения состоит в выделении исследуемого элемента в виде простого вещества путем электролиза (электрогравиметрия). Достаточно высокая избирательность процесса электролиза обеспечивает эффективное разделение и концентрирование элементов. Широкое практическое применение нашли потенциметрические методы (измерение напряжения между электродами), полярография (измерение силы тока в процессе электролиза), кондуктометрия (измерение электропроводности), кулонометрия (измерение количества электричества).

## Сущность потенциометрического метода. Типы электродов

Метод основан на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом и термодинамической активностью компонентов. При потенциометрических измерениях используются гальванический элемент, включающий два электрода, и схему для измерения ЭДС. Один электрод служит в качестве индикаторного (его потенциал зависит от концентрации определяемого компонента), второй - электрода сравнения (потенциал в процессе измерения должен оставаться постоянным). ЭДС цепи определяется разностью потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения. По величине ЭДС находится активность одного из компонентов анализируемого раствора или отношение активностей компонентов согласно уравнению Нернста.

В разбавленных растворах, где коэффициенты активности могут быть приравнены к единице, концентрации принимаются равными активностям. Поскольку это условие часто не соблюдается, использование метода прямого отсчета ограничено, поэтому пользуются либо методом градуировочного графика, либо методом потенциометрического титрования. Исключение составляет определение рН, так как с достаточной надежностью стеклянный электрод дает теоретическую зависимость между потенциалом и активностью  $H^+$  (градуирование обычно осуществляется с помощью буферных растворов). Градуировочный график обычно строится в координатах ЭДС - отрицательный логарифм концентрации определяемого иона.

Для любой окислительно-восстановительной системы может быть подобран электрод, потенциал которого является функцией концентрации того или иного компонента (индикаторный электрод). В паре с электродом сравнения он создает электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, которая может быть измерена с достаточной точностью.

Если потенциал электрода зависит от окислительно-восстановительных потенциалов систем, все компоненты которых содержатся в растворе, в качестве электродов используются инертные металлы (платина, золото и др.). Они служат переносчиками электронов от одного компонента системы к другому, но сами участия в реакции не принимают. Потенциал таких электродов зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

Во многих случаях одним из компонентов системы, определяющей потенциал, является материал электрода. Так, некоторые металлы при погружении в растворы их солей обмениваются ионами с раствором, образуя окислительно-восстановительную систему:



Активность свободного металла может быть принята равной единице, поэтому для такой системы уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (2)$$

В данном случае потенциал электрода представляет собой линейную функцию логарифма активности (концентрации) только катиона в растворе. Примерами таких электродов могут служить серебряный, ртутный, а также водородный электрод, т. е. инертный металл (например, платина с губчатой поверхностью), насыщенный водородом. Водород, растворенный в металле, образует с катионами  $H^+$  окислительно-восстановительную систему:

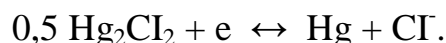


Поскольку стандартный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю, уравнение Нернста в этом случае будет иметь вид  $E = 0,059 \lg a_{H^+}$ , откуда  $E = -0,059 \text{pH}$  (или  $-0,059 \text{pH}$ ). Для этих электродов влияние концентрации анионов на потенциал незначительно и им, как правило, пренебрегают.

Существуют электроды, потенциал которых определяется активностью (концентрацией) анионов и практически не зависит от катионов. Такой электрод может представлять собой металл, на поверхность которого наносится слой малорастворимой соли того же металла. Потенциал электрода в данном случае определяется отношением:

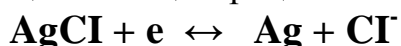
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^-} \quad (3)$$

Наиболее широкое практическое применение нашли каломельный и хлорсеребряный электроды. *Каломельный электрод* состоит из металлической ртути, покрытой слоем каломели ( $Hg_2Cl_2$ ), который находится в контакте с раствором хлорида калия. Потенциал этого электрода является функцией концентрации  $KCl$ . Если такой электрод содержит 1 М раствор  $KCl$  (нормальный каломельный электрод), его потенциал относительно стандартного водородного электрода при  $25^\circ C$  равен 0,2802 В. Применяются также каломельные электроды с насыщенным раствором  $KCl$ . В электроде протекает реакция



Раствор заданной концентрации хлорида калия поддерживает постоянным потенциал электрода и обеспечивает контакт с исследуемым раствором (через пористую перегородку).

*Хлорсеребряный электрод* включает серебряную проволоку (или серебро, осажденное на платиновой проволоке), слой хлорида серебра, нанесенный поверх металла, и хлорид калия в виде 1 М раствора, находящегося в контакте с  $AgCl$  и внешним раствором. В соответствии с окислительно-восстановительной реакцией потенциал электрода является функцией концентрации аниона  $Cl^-$ :



В лабораторной практике используются так называемые *мембранные электроды*, которые изготавливаются из тонких полупроницаемых мембран, способных обменивать содержащиеся в ней ионы на ионы раствора. При обмене ионов на границе мембрана - раствор возникает потенциал, который зависит от концентрации ионов в растворе. Такие мембраны служат основными элементами ионоселективных электродов, потенциал которых зависит только от концентрации исследуемого иона. Примером может служить стеклянный электрод, позволяющий измерять активность ионов  $H^+$  в интервале рН раствора от 1 до 10. Различные ионообменные материалы (иониты) органической и неорганической природы, селективно обменивающие тот или иной ион, используются в практике потенциометрического анализа как катионов, так и анионов. Разрабатываются также электроды, проявляющие селективность к незаряженным молекулам.

### Потенциометрическое титрование

При потенциометрическом титровании точка стехиометричности устанавливается по изменению потенциала индикаторного электрода, обусловленному изменением концентрации одного из реагирующих компонентов. Индикаторный электрод при этом выбирается в соответствии с типом основной реакции.

В случае окислительно-восстановительного титрования, как правило, применяются индифферентные металлические электроды (из платины или золота). Если используются протолитические реакции, индикатором служит стеклянный электрод, потенциал которого зависит от рН среды. Серебряный электрод можно применять при определении ионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$  и др., количественно реагирующих с ионами  $Ag^+$ .

Электродами сравнения в этих методах обычно служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

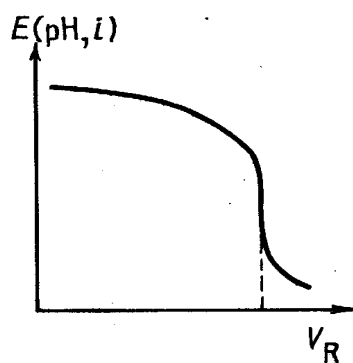


Рисунок 1 – Кривая потенциометрического титрования

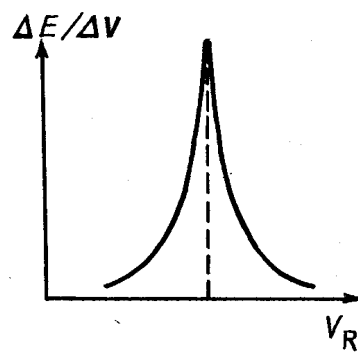


Рисунок 2 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Точку стехиометричности можно определять графическим способом или по значению потенциала, соответствующего этой точке, если кривая потенциометрического титрования хорошо изучена для данного конкретного анализа. Кривые титрования строятся в координатах потенциал — объем раствора реагента. Перегиб на кривой (рисунок 1) отвечает точке стехиометричности. Удобно также пользоваться дифференциальными кривыми титрования (рисунок 2), представляющими зависимость  $dE/dV$  от объема раствора реагента.

В процессе потенциометрических измерений ток между электродами не протекает (процессы на электродах находятся в состоянии равновесия) и изменение концентраций определяемых компонентов за счет электродных процессов практически не имеет места.

Наличие высокочувствительных индикаторных электродов и совершенных приборов для измерения ЭДС позволяет фиксировать точку стехиометричности потенциометрическим методом нередко с более высокой точностью, чем при титровании с химическими индикаторами. Микроэлектроды и специальные установки для потенциометрического микротитрования позволяют проводить определения при малых объемах исследуемого раствора (до  $0,001 \text{ см}^3$ ). Прямые потенциометрические измерения при использовании микроэлектродов возможны даже в жидкостях внутри клеток живых тканей.

### Кулонометрия

В соответствии с законом Фарадея по количеству электричества, израсходованного на электролитическое выделение элемента из раствора, можно определить количество выделенного элемента. При этом используется отношение

$$q/nF = m/M, \quad (4)$$

где  $q$  - количество электричества,  $A \cdot s$ ;  $m$  — масса выделившегося вещества, г;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции выделения вещества;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль.

Количество электричества вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах). Основным условием при этом является количественное протекание реакции с выходом по току, равным 100%. При анализе необходимо создавать условия, которые бы исключали побочные реакции. Различают первичные и вторичные побочные реакции. Под первичными понимают те реакции, которые протекают непосредственно в процессе пропускания тока на поверхности электрода, под вторичными — реакции выделяющихся на электроде веществ с растворителем или веществами, присутствующими в анализируемом растворе. К числу первичных реакций относятся разложение растворителя (например, выделение водорода и кислорода при разложении воды), анодное окисление материала электрода и восстановление или окисление

примесей, содержащихся в растворе. Примерами вторичных реакций могут служить реакции окисления металлов, образующихся в свободном виде или в виде ионов на поверхности электрода.

Различают два основных вида кулонометрии: прямую и кулонометрическое титрование.

В методах *прямой кулонометрии* основной процесс окисления или восстановления протекает на рабочем электроде, потенциал которого задается постоянным по отношению к электроду сравнения. Потенциал выбирается на основе вольтамперной (полярографической) кривой. Если исследуемый компонент восстанавливается на катоде, выбирается потенциал на 0,05-0,2В отрицательнее, чем потенциал полуволны. Для анодного окисления потенциал должен быть на 0,05-0,2В положительнее потенциала полуволны. При этом возможно селективное определение нескольких компонентов, если их потенциалы полуволн различаются на 0,2В и более.

В процессе электролитического выделения вещества на электроде имеет место уменьшение силы тока согласно экспоненциальному закону

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t), \quad (5)$$

где  $I_t$ ,  $I_0$  - сила тока в момент отсчета и в начале электродной реакции соответственно;  $K$  - константа, зависящая от скорости диффузии, площади поверхности электрода и объема раствора.

Электролиз можно проводить до окончания процесса окисления или восстановления, т. е. до того момента, когда сила тока будет составлять не более 0,1% от  $I_0$ . При этом измеряется количество электричества с помощью кулонометра. Однако время анализа может быть сокращено, если провести измерение силы тока дважды (или большее число раз) в заданные моменты времени. По этим данным строится график зависимости логарифма силы тока от времени. По пересечению полученной прямой с осью ординат находится значение  $I_0$ , а по наклону этой прямой — величина  $K$ . Для вычисления количества электричества используется формула:

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K} \quad (6)$$

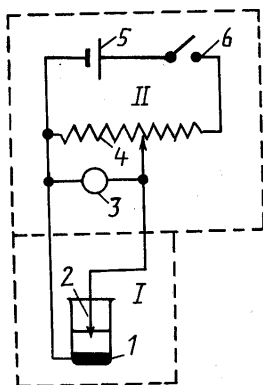
Метод нашел применение при определении ионов металлов (Co, Ni, Pb, Cu, Bi, Cr(VI), Fe(III) и др.), органических веществ (нитро- и галогенпроизводные), анионов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CNS^-$ ) и др.

*Кулонометрическое титрование* основано на электрохимическом генерировании реагента, который затем реагирует с определяемым веществом. В данном случае количество реагента находится не по измеренному объему раствора, а по количеству электричества, израсходованного на его генерацию. Точка стехиометричности при этом может

устанавливаются потенциометрическим, амперметрическим, фотометрическим и другими методами.

### Основы полярографического метода анализа. Электрохимические установки для полярографии

Метод полярографии основан на интерпретации кривых сила тока - напряжение, получаемых при восстановлении ионов металлов или окислении анионов (нейтральных органических молекул) на ртутном катоде или аноде соответственно.



Установка для полярографических определений (рисунок 3) включает электролитическую установку, источник напряжения и приспособление для регистрации тока.

Рисунок 3 - Схема полярографической установки:

I - гальванический элемент; II - приспособление для поляризации электрода и регистрации тока; 1 - анод; 2 - катод; 3 - вольтметр; 4 - потенциометр; 5 - аккумулятор; 6 - выключатель.

Электролитическая установка (рисунок 4) включает электролизер, ртутный капиллярный электрод и электрод сравнения. Рабочий (капельный) электрод представляет собой капилляр, имеющий внутренний диаметр около 0,01 мм, который соединен со стеклянной грушей поливинилхлоридной или резиновой трубкой. Груша и трубка заполняются ртутью. Если груша поднята на 30-50 см выше нижнего конца капилляра, ртуть вытекает через капилляр небольшими каплями. Время вытекания одной капли определяется диаметром капилляра и уровнем поднятой груши. Оптимальной считается скорость вытекания одной капли, равная 2-3 с. Контакт электрода с внешней цепью осуществляется с помощью платиновой или стальной проволоки. Электрод сравнения представляет собой слой ртути, находящийся на дне электролизера и соединенный проволокой с внешней цепью. В качестве рабочих электродов кроме капельных ртутных применяются также вращающиеся платиновые или угольные электроды.



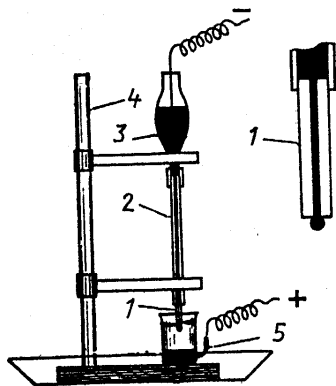


Рисунок 4 - Электролитическая установка:

1 - капилляр; 2 - полихлорвиниловый шланг; 3 - груша с ртутью; 4 - штатив; 5- электролизер

Электрохимические установки, используемые в полярографии, содержат два электрода, соединенные с источником тока. Поверхность одного электрода во много раз меньше поверхности другого. Исследуемое вещество восстанавливается или окисляется на электроде, имеющем малую поверхность. При разности потенциалов от 0 до 3 В на электроде с большой площадью поверхности плотность тока оказывается недостаточной для окисления или восстановления веществ. Изменение прикладываемой разности потенциалов вызывает изменение потенциала практически только на электроде с малой площадью поверхности.

Разность потенциалов между электродами равна величине напряжения, приложенного от внешнего источника, т. е.

$$E_a - E_k = U, \quad (1)$$

где  $E_a$  и  $E_k$  - потенциалы анода и катода соответственно;  $U$  - напряжение.

Если потенциал электрода с большой площадью поверхности (электрод сравнения), например, анода, остается постоянным при изменении разности потенциалов, его можно принять равным нулю. Тогда справедливо равенство  $E_k = -U$ . Если это равенство соблюдается, изменение силы тока в цепи, вызываемое изменением напряжения, приложенного от внешнего источника, характеризует скорость процессов, которые протекают на микрокатоде.

### Общая характеристика полярографической волны

Кривая, выражающая зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов, называется *полярографической волной*.

В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие на микрокатоде в растворе, содержащем  $KNO_3$  (порядка  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) и  $Cd(NO_3)_2$  (примерно  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). Как показано на рисунке 5, кривая имеет три характерных участка:  $AB$ ,  $BC$  и  $CD$ . Незначительное возрастание силы тока с увеличением потенциала катода на участке  $AB$  (остаточный ток) связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности катода.

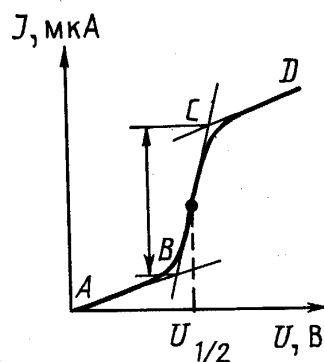


Рисунок 5 - Полярографическая волна

Двойной слой подобен конденсатору, емкость которого возрастает с увеличением разности потенциалов. Уплотнение двойного слоя сопровождается перемещением зарядов и протеканием тока небольшой силы во внешней цепи. Этот ток называют током заряжения. Кроме того, если в растворе имеется легко восстанавливаемая примесь, незначительное увеличение тока возможно за счет ее восстановления на катоде.

При достижении потенциала, необходимого для восстановления ионов кадмия, наблюдается резкое увеличение силы тока (участок *BC*). Восстановление  $Gd^{2+}$  происходит в несколько стадий: 1) диффузия ионов к поверхности электрода; 2) передача электронов от электрода к иону (собственно процесс восстановления); 3) удаление продуктов восстановления от поверхности электрода (растворение металлического кадмия в ртути). Кроме того, нередко восстановлению предшествуют выделение иона из комплексного соединения, адсорбция иона на электроде и т. д.

Скорость восстановления определяется наиболее медленной стадией. В простейшем случае лимитирующим процессом является диффузия восстанавливаемого иона к электроду. Количество ионов  $Cd^{2+}$ , находящихся на поверхности катода до начала восстановления, соответствует концентрации этих ионов в растворе. С увеличением потенциала скорость восстановления  $Cd^{2+}$  возрастает. При этом уменьшается концентрация ионов в приэлектродном слое. Создается градиент концентрации, обуславливающий диффузию  $Cd^{2+}$  из раствора к поверхности катода. Поскольку скорость диффузии ограничена, при некотором значении потенциала наступает момент, когда все ионы, попадающие на поверхность катода, восстанавливаются немедленно и концентрация их в прикатодном слое практически равна нулю. В этих условиях дальнейшее увеличение силы тока, несмотря на возрастание потенциала (участок кривой *CD*), не происходит. Такое состояние электрода, когда все ионы, диффундирующие к его поверхности, сразу же восстанавливаются, называется концентрационной поляризацией электрода. Протекающий при этом ток в цепи называют предельным диффузионным током. Сила предельного диффузионного тока  $I_d$  прямо пропорциональна концентрации восстанавливаемого иона:  $I_d = kc$ . Это

упрощенная форма уравнения Ильковича для предельного диффузионного тока.

Кривая *AD* представляет собой типичную полярографическую волну. Она содержит информацию, необходимую как для качественного, так и для количественного анализа.

Каждый ион (молекула) восстанавливается или окисляется при определенном потенциале. Значение потенциала, при котором восстанавливается (окисляется) тот или иной компонент, зависит от его свойств и свойств среды. Точная величина потенциала для интересующего компонента устанавливается по точке, отвечающей половине предельного диффузионного тока (потенциал полуволны,  $U_{1/2}$ ). Значения  $U_{1/2}$  для данного компонента могут заметно изменяться с изменением среды (присутствие реагентов комплексообразователей, pH среды и др.). Таким образом, потенциал полуволны является качественной характеристикой восстанавливаемого или окисляемого компонента.

Если в растворе содержится несколько ионов (молекул), которые могут восстанавливаться или окисляться в заданных условиях, и потенциалы полуволн имеют различные значения, на кривой сила тока — напряжение наблюдается ряд волн (рисунок 6).

В качественном анализе по стандартным растворам устанавливаются значения потенциалов полуволн для определяемых ионов (молекул), затем снимается полярограмма исследуемого раствора и по величинам  $U_{1/2}$  устанавливается наличие того или иного компонента.

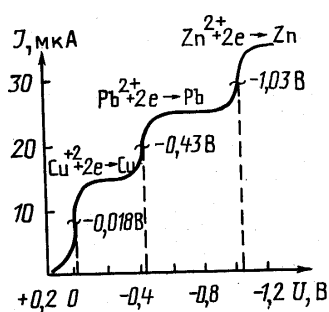


Рисунок 6 – Полярограмма восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе нитратов (1 М по  $\text{KNO}_3$ , pH4)

### **Качественный и количественный полярографический анализ. Способы повышения чувствительности и разрешающей способности метода**

В количественном полярографическом анализе используется связь между высотой волны и концентрацией восстанавливаемого или окисляемого компонента. Применяют метод градуировочного графика или метод добавок. Для построения градуировочного графика по оси абсцисс откладываются значения концентраций стандартных растворов, по оси ординат — высота волны  $h$ . По методу добавок дважды измеряется высота волны: для исследуемого раствора и того же раствора со стандартной добавкой.

Если по условиям эксперимента могут быть получены полярографические волны, по форме близкие к теоретическим,

концентрацию можно установить методом прямого отсчета, используя уравнение Ильковича.

Полярографические измерения нередко применяются в титриметрическом анализе (амперометрическое титрование). При измерении высоты волны, например для исследуемого компонента в процессе титрования, можно проследить за ходом изменения его концентрации и, следовательно, зафиксировать точку стехиометричности. При этом нет необходимости находить значения  $h$  графическим методом. В ходе титрования следят за изменением силы диффузионного тока при потенциале, отвечающем восстановлению (окислению) определяемого компонента.

Количественные определения с помощью полярографических методов возможны при минимальном содержании вещества в пробе порядка  $10^{-8}$  г. Погрешности измерений в большинстве случаев составляют 2-3%.

Полярографическими методами можно определять ионы почти всех элементов периодической системы. Если какой-либо ион, простой или сложный, не восстанавливается и не окисляется на электроде, то его взаимодействие может использоваться с электроактивным веществом. Например, ионы алюминия трудно определять непосредственно восстановлением  $Al^{3+}$  на катоде, поскольку потенциал его восстановления близок к потенциалу восстановления ионов  $H^+$ , образующихся при автопротолизе воды. Однако имеются органические вещества, образующие с алюминием комплексные соединения, которые восстанавливаются при более низких значениях потенциала. Определив концентрацию комплекса, можно найти концентрацию алюминия. Подобные методики применяются для соединений фтора, кремния, бора и других элементов.

Полярографические методы нашли широкое применение в анализе металлов и сплавов. Исключительно важную роль эти методы играют при определении следовых примесей в ультрачистых металлах. С помощью методов полярографии могут исследоваться органические вещества, имеющие электроактивные группы, причем определяются они непосредственно. Разработаны также косвенные методы, когда исследуемое вещество предварительно подвергается химическим превращениям (реакции с ионами металлов, нитрование, окисление, гидролиз, диазотирование и т. д.). Нередко анализу предшествует разделение веществ, имеющих близкие значения потенциалов полуволн, хроматографическими или другими методами.

Полярография используется также и для анализа веществ биологического происхождения. Неорганические ионы в этих продуктах определяются после «мокрого» озоления с азотной или хлорной кислотой. Предложены методы определения ряда компонентов при их содержании в анализируемом образце порядка  $10^{-7}$ %.

Значительные помехи при полярографических измерениях могут обуславливаться так называемым миграционным током, возникающим вследствие электростатического притяжения ионов к электродам.

Установлено, что при отсутствии посторонних электролитов миграционный ток по величине равен диффузионному. Поэтому предельный ток оказывается вдвое больше диффузионного (при восстановлении катионов). Если же в растворе присутствуют посторонние ионы, не способные восстанавливаться, они экранируют электрод, что уменьшает миграционный ток. В исследуемом растворе всегда имеются примеси посторонних электролитов и степень их влияния на миграционный и, следовательно, суммарный ток установить невозможно. Это делает невозможными количественные определения. Для подавления миграционного тока добавляется посторонний электролит в концентрации, во много раз превышающей концентрацию определяемых ионов, т. е. создается электролитный фон. Если в качестве фона применяются вещества, образующие комплексы с исследуемыми ионами, изменяются величины потенциалов полуволн, что способствует повышению избирательности анализа.

При использовании ртутного капельного электрода помехи возникают вследствие образования так называемых полярографических максимумов. Максимумы появляются главным образом в результате тангенциальных движений поверхности ртути в капле, что вызывает перемешивание раствора и ускорение подачи ионов к электроду. Движение ртути в капле может обуславливаться быстрым вытеканием ртути из капилляра или неравномерной поляризацией капли. Для устранения этого явления к раствору добавляется небольшое количество ПАВ, которое адсорбируется на поверхности ртути и препятствует ее движению,— желатин, агар-агар, метилцеллюлоза и др.

Наличие в растворе кислорода, поглощенного из воздуха, может также быть помехой в полярографическом анализе. Поэтому перед измерениями кислород удаляется из раствора путем добавления веществ-восстановителей (например, сульфита натрия) или пропускания через раствор инертного газа (азот, диоксид углерода и др.).

## **Лекция 8: Оптические методы анализа**

1. Оптические методы анализа. Эмиссия и абсорбция электромагнитного излучения веществом и классификация оптических методов анализа.
2. Законы поглощения электромагнитного излучения и способы их выражения. Аналитическое применение закона Бугера-Ламберта-Бера. Величины, характеризующие излучение.
3. Атомно-эмиссионный анализ. Атомно-абсорбционный анализ.

Если световой поток интенсивности  $I_0$  падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока  $I_k$  отражается от стенок кюветы и

поверхности раствора, часть его  $I_a$  поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии  $I_a$  поглощается молекулами самого растворителя. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мутей или взвесей, то часть световой энергии  $I_r$  отражается и от этих частиц и, наконец, часть энергии  $I_t$  проходит через кювету. На основании закона сохранения энергии можно написать уравнение

$$I_0 = I_k + I_a + I'_a + I_r + I_t \quad (1)$$

При анализе прозрачных растворов в уравнении (1) член  $I_r$  равен 0. При работе на протяжении всего исследования с одним растворителем член  $I_a$  можно считать постоянным. Кроме того, растворители всегда подбирают так, чтобы они сами в исследуемой области спектра обладали минимальным поглощением, которым можно пренебречь. При использовании одной и той же кюветы значение отраженного светового потока  $I_k$  очень мало и им можно пренебречь. Поэтому приведенное выше уравнение (1) можно упростить:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

Непосредственными измерениями можно определить интенсивность падающего светового потока ( $I_0$ ) и прошедшего через анализируемый раствор ( $I_t$ ). Значение  $I_a$  может быть найдено по разности между  $I_0$  и  $I_t$ ; непосредственному же измерению эта величина не поддается.

На основании многочисленных экспериментов **П. Бугером**, а затем и **И. Ламбертом** был сформулирован закон, устанавливающий, что *слои вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока*. Если предположить, что при прохождении через слой данной толщины интенсивность светового потока уменьшается в два раза, можно построить графическую зависимость интенсивности светового потока от толщины слоя (рисунок 1).

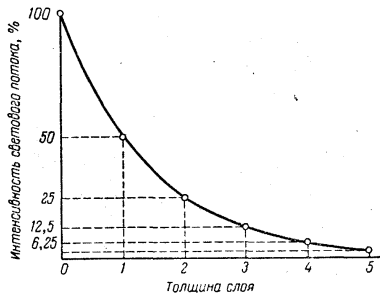


Рисунок 1 - Кривая зависимости интенсивности прошедшего светового потока от толщины поглощающего слоя

Математически эта зависимость выражается уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kb}, \quad (3)$$

где  $I_t$  - интенсивность светового потока после прохождения слоя;  $I_0$  - интенсивность падающего светового потока;  $k$  - коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела;  $b$  - толщина слоя.

Из рассматриваемого закона вытекает:

- 1) отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока;
- 2) если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.

Чтобы уяснить себе числовое значение коэффициента  $k$ , предположим, что интенсивность светового потока после прохождения через слой раствора уменьшилась в 10 раз, т. е.

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10}$$

Так как  $\frac{1}{10} = 10^{-1}$ , то  $10^{-kb} = 10^{-1}$  и  $kb = 1$ , откуда

$$k = \frac{1}{b}$$

Следовательно, коэффициент поглощения  $k$  численно равен обратному значению толщины слоя раствора (обычно измеряемой в сантиметрах), ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз.

Таким образом, поглощающая способность любого раствора может быть вполне охарактеризована значением коэффициента  $k$ . Коэффициент поглощения  $k$  зависит лишь от природы растворенного вещества и длины волны падающего света. Следовательно, закон поглощения света Бугера—Ламберта справедлив только для монохроматического света, т. е. для света определенной длины волны.

Изучая поглощение света растворами, Бер установил, что коэффициент поглощения  $k$  пропорционален концентрации поглощающего вещества, т. е.:

$$k = \varepsilon \cdot C, \quad (4)$$

где  $C$  - концентрация вещества;  $\varepsilon$  - коэффициент, не зависящий от концентрации.

Закон Бера аналогичен закону Бугера-Ламберта. Закон Бугера-Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором постоянной концентрации при изменении толщины поглощающего слоя, а закон Бера — изменение поглощения светового потока слоем постоянной толщины при изменении концентрации.

Объединяя формулы (3) и (4), получим уравнение основного закона фотометрии - **закона Бугера-Ламберта-Бера:**

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C b} \quad (5)$$

Если концентрация  $C$  выражена в молях на литр, а толщина слоя  $b$  - в сантиметрах, то коэффициент  $\varepsilon$  называют **молярным коэффициентом поглощения**. Он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора, и соответствует светопоглощению молярного раствора анализируемого вещества.

Зависимость молярного коэффициента поглощения от природы поглощающего раствора очень сложна и может изменяться даже для одного и того же иона в широких пределах. Так, молярный коэффициент поглощения некоторых окрашенных соединений титана зависит от применяемого реагента и имеет следующие значения:

Реагент	Перекись водорода	Хромотроповая кислота	Пропилтри оксифлюорон
$\varepsilon$ .....	500	5000	520000

Чем больше значение  $\varepsilon$ , тем выше чувствительность фотометрического метода.

Поглощение растворами сильно зависит от длины волны поглощаемого света. Кривая зависимости коэффициента поглощения от длины волны называется **спектрофотометрической кривой**. Эта кривая охватывает не только область видимой части спектра, которая используется в визуальном фотометрическом анализе, но и ультрафиолетовую и инфракрасную части спектра. В качестве примера на рисунке 2 показана спектрофотометрическая кривая светопоглощения гидразона кротонового альдегида. Как видно,



гидразон кротонового альдегида обладает двумя максимумами поглощения: первым при длине волны около 250 нм в области ультрафиолетовой и вторым — при 420 нм в фиолетовой области видимого спектра. Очевидно, что более точные фотометрические данные могут быть получены при длинах волн, которым соответствуют максимумы на спектрофотометрической кривой. Поэтому фотометрические исследования часто проводят, пользуясь монохроматическим светом — светом определенной длины волны.

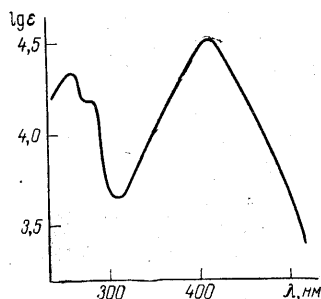


Рисунок 2 – Спектрофотометрическая кривая поглощения гидразона кротонового альдегида

Коэффициент поглощения и положение максимума на кривой поглощения зависят также от природы растворителя. Например, коэффициент поглощения часто применяемого для фотометрических определений дитизона и длина волны максимума в различных растворителях имеют следующие значения:

	Водный р-р щелочи	Хлороформ	Ацетон	Изоамиловый спирт
$\lambda$ .....	470	605	615	580
$\epsilon$ .....	$2,2 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{+2}$	$3,26 \cdot 10^{+2}$	$1,45 \cdot 10^{+2}$

Кривая, выражающая графически основной закон фотометрии, имеет такой же вид, как и кривая на рисунке 2.3. Различие заключается лишь в том, что поскольку в этом случае речь идет о растворах, по оси абсцисс должны быть нанесены концентрации, исследуемые при постоянной толщине слоя. Наклон кривой определяется поглощающими свойствами вещества, т. е. его коэффициентом поглощения.

Путем преобразования уравнения (5) можно вывести значение некоторых фотометрических величин, с которыми обычно приходится иметь дело.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор,  $I_t$  к интенсивности падающего светового потока  $I_0$  в процентах называют **пропусканием** и обозначают буквой  $T$ :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Величина  $T$ , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется **коэффициентом пропускания**.

Логарифм отношения  $I_0/I_t$  называется **оптической плотностью**  $D$ :

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = D = \varepsilon C b \quad (7)$$

Из этого уравнения следует, что оптическая плотность  $D$  прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией может быть представлена графически. Если соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера, то получаем прямую линию, проходящую через начало координат. Наклон ее зависит от толщины слоя и молярного коэффициента поглощения (рисунок 3, кривые 1 и 2). Если по тем или другим обстоятельствам наблюдается отклонение от основного закона фотометрии, то зависимость выражается кривой. Например, на рисунке 2.5 (кривая 3) до концентрации 3 мкг/мл наблюдается прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации, а при более высоких концентрациях график криволинеен.

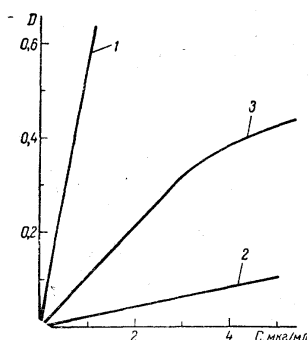


Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности растворов от их концентрации:

- 1 - дифенилкарбазидный комплекс хрома;
- 2 - роданидный комплекс молибдена;
- 3 - комплекс серебра с *n*-диэтиламинобен-зиденроданидом

Использование спектрофотометров - приборов, в которых можно определять поглощения света при разных длинах волн, значительно расширяет возможности фотометрического анализа.

Если вещества обладают разными спектрофотометрическими характеристиками или максимумами поглощения при разных длинах волн, то возникает возможность совместного определения их в растворе.

Если окраска раствора подчиняется закону Бера и поглощение света является аддитивной функцией концентрации обоих компонентов, то молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  этой смеси при данной длине волны равен

$$\varepsilon = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  - молярные коэффициенты поглощения растворов компонентов А и В;  $C_A$  и  $C_B$  — концентрации этих компонентов, моль/л.

Проводя измерения при двух различных длинах волн, чаще всего при таких, для которых каждый из компонентов обладает максимумом поглощения, можем получить систему уравнений:



Исследуемую газовую смесь отбирают в специальную разрядную трубку, в которой создают электрический разряд. Материал твердых, жидких, порошкообразных веществ помещают в электрическую дугу, искру или некоторые другие электрические разряды, либо вносят в горячие пламена. В пламя жидкую пробу впрыскивают в виде аэрозоля, а порошок вдувают или же вводят в виде прессованных таблеток. В электрический разряд материал пробы вводят большей частью одним из следующих способов: ее используют

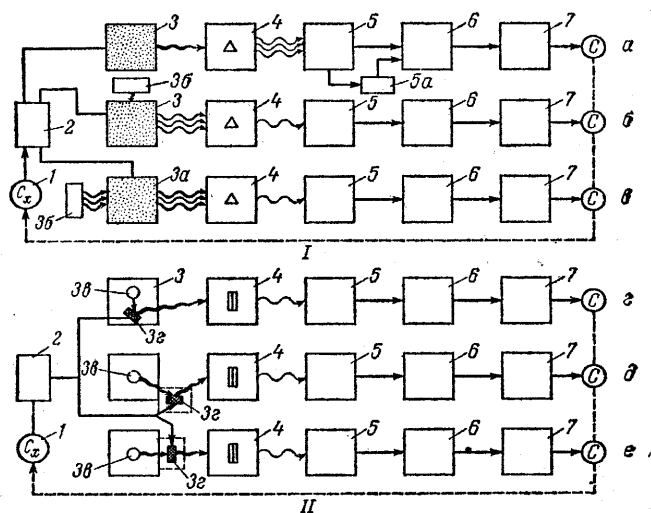


Рисунок 4 – Схемы анализа:

1 - анализ по оптическим спектрам, 2 - анализ по рентгеновским спектрам; а - эмиссионный анализ; б - атомно-флуоресцентный анализ; в - атомно-абсорбционный анализ; г - по первичным спектрам; д - по спектрам флуоресценции; е - анализ по поглощению рентгеновского излучения; 1 - проба; 2 - подготовка пробы; 3а, 3б - источники света; 3а - атомизатор (испарение и атомизация пробы); 3в - источник возбуждающих электронов или возбуждающего рентгеновского излучения; 3г - проба; 4 - спектральный прибор; 5 - приемники света; 5а - расшифровка спектра; 6 - приборы для измерения интенсивности аналитических линий; 7 - измерение концентрации по интенсивности линий с применением стандартов для калибровки аппаратуры

**Атомно-флуоресцентный анализ** (рисунок 4 б). Материал пробы вводят в атомизатор 3а; атомизированное вещество освещается ярким источником света 3б, который имеет в своем спектре длины волн аналитических линий определяемых элементов. Флуоресцентное излучение, возбуждаемое в атомизаторе 3а, направляется в спектральный прибор 4; в нем отделяются аналитические линии спектра флуоресценции, определяемых элементов от остального излучения. Спектральные линии флуоресценции регистрируются приемником света 5, включенным в измерительную схему 6, показания которой прямопропорциональны интенсивности линии.

Возбуждающий поток перпендикулярен потоку исследуемого флуоресцентного излучения, поэтому он не попадает в прибор и не регистрируется. Для флуоресцентного анализа применяется главным образом фотоэлектрическая регистрация спектра, а пробы атомизируют в пламенах

или же в дуговом разряде. Метод предназначен для количественного анализа особо чистых веществ.

**Атомно-абсорбционный анализ** (рисунок 4 в). Подготовленную к анализу пробу вносят в атомизатор 3а. Атомизированное вещество просвечивают потоком света от источника 3б, в спектре которого имеются длины волн линий поглощения определяемого элемента. При прохождении через атомизатор интенсивность света на этих длинах волн уменьшается в зависимости от концентрации элемента в пробе. После прохождения через атомный пар поток света поступает в спектральный прибор 4, который отделяет наиболее чувствительную линию определяемого элемента и посылает ее в приемник света 5, включенный в измерительную схему 6.

Сначала измеряется интенсивность аналитической линии до введения пробы  $I_0$ , а затем—интенсивность с пробой  $I$ ; оптическую плотность вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Поглощение в процентах вычисляют по формуле

$$n = \frac{I_0 - I}{I} 100\% \quad (2)$$

Применяются источники света 3б, имеющие линейчатый или сплошной спектр. Обычно для атомизации пользуются пламенами различного типа; пробу вводят в виде аэрозоля раствора. Регистрация, как правило, фотоэлектрическая. Метод предназначен для точных количественных анализов.

Аппаратуру калибруют по эталонам; для отождествления линий спектральный прибор имеет шкалу длин волн.

### **Зависимость интенсивности линий от концентрации элемента в пробе**

**Оптический спектральный анализ.** В эмиссионном анализе зависимость интенсивности  $I$  линий характеристического спектра от концентрации элемента в пробе  $C$  выражается эмпирической формулой Ломакина - Шейбе:

$$I = aC^b, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, не зависящие от  $C$ .

В простейших случаях  $b = 1$  и тогда  $I = aC$ , т. е. между интенсивностью и концентрацией имеется простая линейная зависимость. В более сложных случаях, когда  $b \neq 1$ :

$$\lg I = a' + b \lg C \quad (4)$$

и линейная зависимость связывает логарифм интенсивности  $I$  и логарифм концентрации  $C$ .

По приведенным формулам нельзя непосредственно вычислять концентрацию, потому что коэффициенты  $a$  и  $b$  могут быть определены только опытным путем для каждого отдельного случая.

Коэффициент  $b$ , как правило, уменьшается по мере увеличения концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому зависимость  $I$  от  $C$  становится менее выраженной и точность анализа снижается. Значение коэффициента  $b$  определяется главным образом реабсорбцией аналитической линии, снижающей ее концентрационную чувствительность. У резонансных линий спад концентрационной чувствительности наступает при меньших концентрациях, чем у менее интенсивных линий (при прочих равных условиях). Для точных количественных определений средних и высоких концентраций следует пользоваться нерезонансными линиями.

В эмиссионном анализе линейная зависимость сохраняется при относительно небольших изменениях концентрации, составляющих примерно один порядок; при очень малых концентрациях область линейности увеличивается. Точность эмиссионного анализа, как правило, уменьшается при больших концентрациях из-за реабсорбции и при концентрациях порядка десятков процентов оказывается недостаточной для определения основных компонентов без разбавления проб.

Рассмотрим условия, определяющие значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в формуле (3). В простейшем случае, когда реабсорбция мала и ею можно пренебречь, и когда изменение концентрации определяемого элемента не влияет на процесс его атомизации, имеют место соотношения:

$$I \sim N e^{-E/kT} \quad (5)$$

$$N \sim nC$$

Коэффициент  $n$  зависит от условий, при которых происходит испарение элемента и создается концентрация его свободных атомов  $N$  в источнике света. Значение этого коэффициента тем больше, чем больше скорость испарения определяемого элемента из пробы и степень диссоциации его молекул, и чем меньше скорость диффузии его атомов из зоны возбуждения. Протекание этих процессов, в свою очередь, определяется как температурой пробы и источника света, так и общим составом исследуемого материала и физико-химическими свойствами определяемого элемента, влияющими на температуру кипения и плавления пробы, на степень диссоциации молекул в источнике света.

Из обоих приведенных соотношений следует, что

$$I \sim nC e^{-E/kT}, \quad (6)$$

следовательно, в формуле (4) коэффициент  $a$  содержит два сомножителя, зависящие от условий анализа и от свойств определяемого элемента. В отдельных случаях характеристики пробы, влияющие на условия испарения, атомизации и возбуждения в источнике света, изменяются в зависимости от концентрации определяемого элемента; тогда зависимость  $I$  от  $C$  усложняется, т. е.

$$N = nC^n$$

$$I = a'C^n \quad (7)$$

отсюда

При  $n > 1$  зависимость  $I$  от  $C$  усиливается, а при  $n < 1$  уменьшается. Если имеет место также реабсорбция, то показатель при  $C$  зависит и от нее. Таким образом, значения обоих коэффициентов  $a$  и  $b$  определяются сложной совокупностью процессов, протекающих в источнике света и зависящих от его характеристик и физико-химических характеристик исследуемого материала. Это означает, что  $a$  и  $b$  постоянны при условии постоянства всех условий получения спектра определяемого элемента. Эта зависимость является источником методических ошибок, однако она используется для выбора оптимальных условий анализа.

**Анализ по спектрам флуоресценции.** Зависимость интенсивности от концентрации имеет такой же характер, как и при эмиссионном спектральном анализе. Флуоресцентный метод предназначен для определения весьма малых содержаний, поэтому концентрационная чувствительность линии сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков величины, например при содержании элементов в растворах  $10^{-3}$  -  $10^{-6}\%$ .

**Атомно-абсорбционный анализ.** Поглощение отдельной аналитической линии  $\lambda_i$ , при определенных условиях опыта подчиняется закону Ламберта—Бера:

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 e^{-aC}$$

$$D = \lg \frac{I_{i,l}^0}{I_{i,l}} = 0.43aC$$

(8-9)

где  $C$  - концентрация элемента в пробе;

$a$  - постоянная величина;

$I_{i,l}^0$ ,  $I_{i,l}$  - интенсивности просвечивающего излучения на длине волны аналитической линии  $\lambda_{i,l}$ , соответственно до введения пробы и при введении пробы в атомизатор;

$D$  - оптическая плотность исследуемого атомного пара на аналитической линии.

При достаточно малых значениях  $aC$

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 e^{-aC} \text{ или } \frac{I_{i,l}}{I_{i,l}^0} = e^{-aC}$$

(10)

Между оптической плотностью и концентрацией, а при небольших оптических плотностях между поглощением и концентрацией имеется линейная зависимость, если коэффициент  $a$  — величина постоянная.

Напомним, что коэффициент поглощения  $K_{l,m}$  равен  $a_0 N_l f_{l,m}$ , а общее число квантов, поглощенных в единицу времени на длине  $dL$ , составляет  $K_{l,m} dL$ . Поскольку  $k_{l,m} dL = -dI_{l,m} = -a_0 N_l f_{l,m} I_{l,m} dL$ :

$$N_l = a C$$

$$\frac{dI_{l,m}}{I_{l,m}} = -a_0 a f_{l,m} C dL \quad (11)$$

Это уравнение выражает закон Ламберта - Бера в дифференциальной форме. Отсюда следует, что коэффициент  $a = a_0 a f_{l,m} L$

Коэффициент  $a$  зависит от длины волны поглощающего слоя  $L$ , вероятности энергетического перехода атома  $E_1 \rightarrow E_m$ , от коэффициента  $a$ , определяющего концентрацию атомов  $N$  элемента в поглощающем объеме, так как по уравнению (5)

$$N = aC.$$

Практически коэффициент  $a$  в некоторой степени зависит от температуры атомизатора, от характера обменных химических реакций, протекающих в пламени (или в других атомизаторах) между соединениями определяемого элемента и других компонентов пробы, а также компонентами газовой среды атомизаторов. В ряде случаев от общего



состава проб зависит степень диссоциации молекул определяемого элемента и скорость его испарения.

Формула Ламберта - Бера справедлива, т. е. зависимости  $D$  от  $C$  и  $I$  от  $C$  линейны лишь тогда, когда коэффициенты  $a$  не изменяются от изменения концентрации  $C$ .

**Рентгеноспектральный анализ.** В спектре флуоресценции при анализе относительно простых малокомпонентных проб интенсивность аналитической линии связана с концентрацией определяемого элемента простой линейной зависимостью:

$$I = aC,$$

где  $a$  — коэффициент, зависящий от физических свойств пробы (ее плотности, размера частиц при анализе порошков, от обработки поверхности металлических проб и т. п.), от толщины облучаемой пробы, от условий возбуждения и измерения интенсивности и от состава «наполнителя».

Линейность сохраняется до концентрации 100%. Точность анализа при высоких содержаниях определяемых компонентов не снижается и остается высокой: относительная ошибка воспроизводимости может быть меньше 0,1%.

В более сложных случаях анализа многокомпонентных проб интенсивность связана с концентрацией нелинейным соотношением:

$$I = \frac{KC}{a_n + a_c} \quad (12)$$

где  $a_n$  - коэффициент, зависящий от природы остальных компонентов пробы - наполнителя (если их состав изменчив, то  $a_n$  - непостоянно).

Влияние состава на интенсивность может иметь следующее происхождение. Если края поглощения компонентов близки к краям поглощения определяемого элемента, то они «перехватывают» возбуждающее излучение и тогда на долю определяемого элемента приходится меньше возбуждающих квантов. Если же возбуждаемые компоненты испускают характеристические линии, более коротковолновые, чем край поглощения определяемого элемента, то он этим излучением довозбуждается, и интенсивность его линий возрастает. Вместе с тем флуоресцентное излучение определяемого элемента частично теряется в самой пробе, когда его длина волны меньше длины волны краев поглощения других ее компонентов.

Спектры поглощения. При определенных условиях опыта справедлив закон Ламберта-Бера:

$$I = I^0 e^{-\tau NL} = I^0 e^{-\tau_m \rho L} = I^0 e^{-aC} \quad (13)$$

где  $xN$ ,  $T_{mp}$  — число квантов данной частоты, поглощенных образцом толщиной  $l$  см;

$I^0$  — начальная интенсивность источника рентгеновского излучения;

$\tau_m$ ,  $\tau$  — массовый и линейный коэффициенты поглощения на той же частоте;

$C$  - концентрация элемента;

$\rho$  — плотность образца;

$L$  — толщина образца.

В общем случае,  $a$  зависит от коэффициентов поглощения нескольких компонентов пробы, а также от дисперсности образца. Поэтому, как и при флуоресцентном анализе, наполнитель влияет на коэффициенты в соотношениях, выражающих зависимость интенсивности от определяемой концентрации. Закон Ламберта - Бера справедлив лишь при постоянном наполнителе, не влияющем на  $\tau_m$ . постоянных плотности  $\rho$  и толщине образца  $L$ .

Эталоны и калибровка аппаратуры. Коэффициенты в формулах, выражающих зависимость интенсивности от концентрации элемента в пробе, можно считать практически постоянными только тогда, когда состав проб, их физическое состояние, условие анализа изменяются в относительно узких пределах. Значение этих коэффициентов рассчитать заранее невозможно. Следует еще добавить, что излучение источника света используется лишь частично (в зависимости от конструкции приборов) и приемники света регистрируют некоторую долю излучения, которую практически точно рассчитать не удастся.

Для уменьшения ошибок под влиянием общей композиции проб на интенсивность аналитических линий определяемого элемента необходимо, во-первых, калибровать аппаратуру по эталонам, которые как можно ближе подходят к пробам и по составу неопределяемых компонентов, и по физическому состоянию, во-вторых, атомизировать пробу, возбуждать и регистрировать спектры эталонов и проб одинаковыми способами.

Для снижения случайных ошибок определения концентрации по эталонам следует весьма тщательно воспроизводить условия анализа на каждом этапе. Например, в оптическом анализе необходимо стабилизировать температуру испарения пробы, температуры атомизации и возбуждения, состав среды, в которой происходит диссоциация молекул и возбуждение атомов, условия регистрации, а в рентгеноспектральном

анализе -плотность проб, толщину поглощающего слоя, интенсивность возбуждающего излучения и его спектральный состав, условия регистрации.

## **Лекция 9: Хроматография**

4. Хроматография. Принципы метода.
5. Классификация хроматографических методов анализа. Газовая хроматография.
6. Устройство газо-хроматографической установки и принцип её действия.

### **Хроматография. Принципы метода**

Хроматография является физико-химическим методом разделения веществ, нашедшим аналитическое и препаративное применение. После выделения индивидуальных веществ из смеси их можно охарактеризовать качественно и количественно относительно простыми методами. Для разделения раствор смеси веществ пропускают через твердый, нерастворимый, неорганический или органический материал, который представлен в как можно более измельченной форме, в заданном с помощью прибора направлении. При этом компоненты удерживаются на разных уровнях хроматографического пути.

Через неподвижную (стационарную) фазу протекает подвижная фаза. Молекулы разделяемых веществ могут находиться в обеих фазах. Эффект разделения основывается на том, что соединения проходят расстояние, на котором происходит разделение, с некоторой, присущей этому соединению, задержкой.

Каждое хроматографическое разделение основывается на различии в скорости миграции компонентов пробы. Разница в скорости является, однако, мнимой, так как собственно перенос вещества осуществляется подвижной фазой, которая движется с постоянной скоростью. Различия появляются из-за разницы времен удерживания соединений стационарной фазой. Хроматографический процесс состоит из целого ряда процессов сорбции и десорбции, а также растворения и элюирования, которые каждый раз приводят к новому состоянию равновесия.

При этом надо учитывать два предельных случая – в первом из них вещества могут даже не взаимодействовать со стационарной фазой в заданной системе подвижной и стационарной фаз. Вещества не удерживаются стационарной фазой. Эти вещества перемещаются с подвижной фазой, хроматографический процесс разделения не происходит. С другой стороны, существует вероятность того, что вещества могут так прочно связаться на

стационарной фазе, что они не будут перемещаться подвижной фазой. Все наблюдаемые хроматографические разделения находятся между этими предельными случаями.

Имеется три различных вида хроматографии:

- Элюентная (или проявительная) хроматография
- Фронтальный анализ
- Вытеснительная хроматография

### **Классификация хроматографических методов анализа**

Хроматографический метод, предложенный русским ученым М. С. Цветом в 1903 г., основан на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия создаются при прохождении потока смеси газов, паров, жидкостей или раствора через колонку, содержащую слой зерненого сорбента.

Простота, эффективность и универсальность хроматографического метода дали возможность широко использовать его в различных областях науки, промышленности и техники.

С помощью хроматографического метода возможно:

- разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты;
- разделение и выделение растительных и животных пигментов, изотопов, редкоземельных элементов и других веществ;
- очистка вещества от примесей;
- концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов;
- определение молекулярной структуры некоторых соединений путем установления связи между сорбируемостью и строением данного вещества;
- качественный и количественный анализ исследуемого вещества.

Способы выполнения хроматографического анализа. Различают следующие способы выполнения хроматографического метода анализа: фронтальный, вытеснительный, элюентный.

При *фронтальном анализе* исследуемый раствор смеси веществ непрерывно подают в верхние части колонки и собирают отдельные фракции фильтрата. При анализе системы, содержащей компоненты А и В, первым из колонки вытекает чистый растворитель; затем после насыщения сорбента менее сорбирующимся веществом, например В, из колонки вытекает раствор, содержащий компонент В; когда же сорбент насыщается компонентом А, в приемник поступают одновременно два компонента А и В. Указанным способом может быть получено в чистом виде только наименее сорбируемое вещество. Полного разделения исследуемой смеси на составные компоненты не достигается.

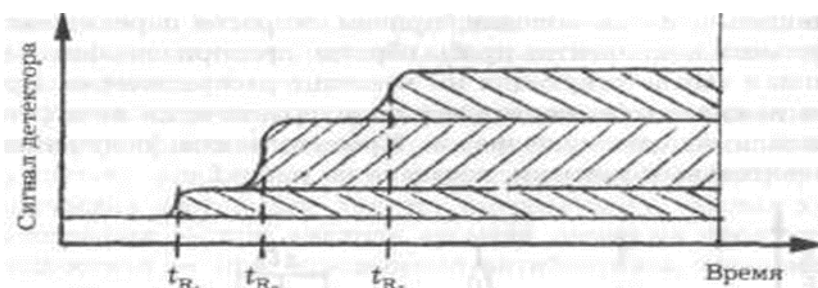


Рис. 4.3. Хроматограмма фронтальной хроматографии

Рисунок 1 – Хроматограмма фронтальной хроматографии

При *вытеснительном анализе* в колонку вводят порцию раствора смеси, содержащей компоненты А и В, или многокомпонентную смесь и с помощью более сорбирующегося вещества D вытесняют ранее сорбированные компоненты А и В. Введенное вещество D вытесняет компонент А, который вытесняет менее сорбируемый компонент В. Происходит перемещение веществ А и В вдоль слоя сорбента со скоростью, равной скорости движения вытеснителя D. Из колонки последовательно выходят компоненты В и А в соответствии с их избирательной сорбируемостью на сорбенте. Между зоной первого и последующего компонента образуется промежуточная зона, содержащая смесь этих компонентов.

Полнота разделения веществ зависит от условий проведения анализа.

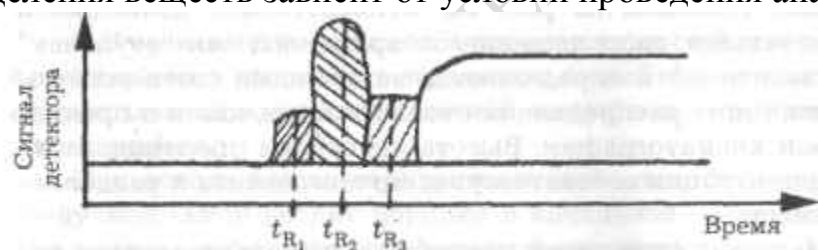


Рис. 4.4. Хроматограмма вытеснительной хроматографии

Рисунок 2 – Хроматограмма вытеснительной хроматографии

При *элюентном анализе* в колонку вводят порцию исследуемой смеси компонентов, например А, В, С. Компоненты смеси располагаются вдоль колонки сверху вниз в перекрывающихся зонах в соответствии с их сорбируемостью, например. Нижняя зона хроматограммы в колонке содержит чистое вещество С. При промывании сорбента растворителем вдоль колонки происходит передвижение компонентов смеси вследствие взаимного вытеснения в соответствии с их сорбируемостью. В фильтрате собирают компоненты в порядке повышения их сорбируемости, т. е. вначале компонент С, затем В и А.

Главная особенность хроматографического метода состоит в том, что при движении хроматографируемой смеси через сорбент происходит многократное повторение процессов, обуславливающих разделение компонентов смеси.

Методы хроматографического анализа. Хроматографические методы различаются по следующим признакам:

- по агрегатному состоянию системы, в которой проводится разделение смеси на компоненты, — газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография;
- по механизму разделения — адсорбционная (жидкостная, газовая), распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная хроматография;
- по форме проведения процесса — колоночная, капиллярная, плоскостная (на бумаге и тонкослойная).

В ряде случаев разделение оказывается результатом нескольких одновременно протекающих процессов с различными механизмами. Это приводит к образованию хроматограммы смешанного типа, однако один из процессов всегда является доминирующим.

**По технике выполнения (характеру процесса) разделяют хроматографию на:**

1. Колоночную (неподвижная фаза находится в колонке).
2. Плоскостную (планарную) — бумажную и тонкослойную (неподвижная фаза — лист бумаги или тонкий слой сорбента на стеклянной или металлической пластинке)
3. Капиллярную (разделение происходит в пленке жидкости или слое сорбента, размещенном на внутренней стенке трубки); хроматографию в полях (электрических, магнитных, центробежных и других сил).

В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают аналитическую, неаналитическую, препаративную и промышленную хроматографию.

**По агрегатному состоянию фаз:**

- 1) Газовая хроматография
- 2) Газо-жидкостная хроматография
- 3) Газо-твёрдофазная хроматография
- 4) Жидкостная хроматография
- 5) Жидкостно-жидкостная хроматография
- 6) Жидкостно-твёрдофазная хроматография
- 7) Жидкостно-гелевая хроматография
- 8) Сверхкритическая флюидная хроматография



Рисунок 3 – Классификация хроматографических методов

## Газовая хроматография

Газовая хроматография это, прежде всего универсальный метод качественного и количественного анализа сложных смесей и способ получения отдельных компонентов в чистом виде. Газовая хроматография (ГХ) находит также широкое применение для изучения адсорбционных явлений, термодинамики растворов, фазовых переходов, в кинетике, катализе и в других областях науки.

В газо-хроматографическом процессе проявляются малейшие различия в физико-химических свойствах компонентов системы благодаря многократному повторению процессов распределения вещества (сорбата) между неподвижной фазой (жидкость или твердое тело, общий термин - сорбент) и подвижной фазой (газ-носитель). Положение и форма хроматографических пиков дают информацию, необходимую для полной аналитической характеристики веществ, и допускают термодинамическую трактовку. В отличие от аналитической хроматографии, в которой главной задачей является разделение хроматографических пиков с помощью оптимального выбора сорбента и условий эксперимента, при использовании метода ГХ в физической химии применяют сорбаты различного химического строения и объектом исследования является взаимодействие в системе сорбат-сорбент. Из величин сорбции получают сведения о физико-



химических характеристиках твердых и жидких веществ, включая адсорбенты, катализаторы, полимеры, жидкие кристаллы и, в том числе, лекарственные препараты. В этом случае метод газовой хроматографии получил специальное название – «обращенной газовой хроматографии». В газо-жидкостной хроматографии сорбентом, как правило, является жидкость, предварительно нанесенная на инертный твердый носитель или на стенки капилляра. В современной газовой хроматографии наиболее широкое применение находят капиллярные колонки с химически привитыми жидкими фазами. При этом сорбат взаимодействует с жидкостью (неподвижной жидкой фазой), растворяясь в последней. В газо-адсорбционной хроматографии неподвижной фазой является твердое тело (получило название адсорбент). В этом случае исследуемый сорбат принято называть адсорбатом.

В хроматографе газ протекает через хроматографическую колонку с конечной скоростью и, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Однако при благоприятных условиях (выбор оптимальной скорости подвижной фазы, температуры, размера пор материала, размера и формы зерен сорбента, их упаковки и других условий) реальные процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным. Такие процессы описываются уравнениями теории равновесной хроматографии, и наблюдается хорошее совпадение результатов газохроматографического исследования и данных, полученных калориметрическими или статическими методами.

### Устройство газохроматографической установки и принцип её действия

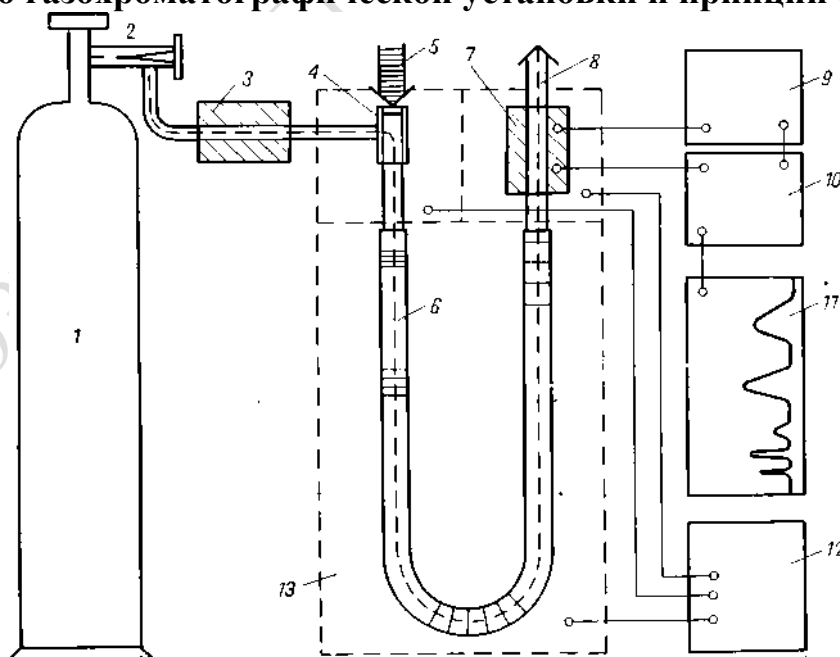


Рисунок 4 – Схема газохроматографической установки:

1 — баллон со сжатым газом-носителем; 2 — вентиль; 3 — регулятор и измеритель скорости газа-носителя; 4 — дозатор; 5 — проба; 6 — хроматографическая колонка; 7 — детектор; 8 — выход газа; 9 — питание детектора; 10 — преобразователь сигналов; 11 — ленточный самописец; 12 — терморегулятор; 13 — термостат.



Газовые хроматографы, предназначенные для количественного анализа газовых смесей, широко используются в качестве лабораторных приборов в различных отраслях промышленности (химической, газовой, нефтехимической, энергетической и др.).

Хроматографы используются для периодического анализа продуктов горения различных видов топлива в промышленных парогенераторах, печах и других установках. Кроме того, хроматографы могут быть использованы для определения концентрации вредных примесей ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и др.) в воздухе производственных помещений. Здесь хроматография используется для разделения газовых смесей физическими методами, основанными на распределении одного или нескольких компонентов смеси между двумя фазами. Одна из этих фаз, фиксированная на адсорбенте (поверхности твердого тела или тонкого слоя жидкости), омывается подвижной фазой (газом-носителем вместе с анализируемым газом), движущейся в свободном пространстве, не занятом неподвижной фазой. При этом происходит многократное повторение элементарных актов адсорбции и десорбции. Так как отдельные компоненты газовой смеси поглощаются и удерживаются данным адсорбентом неодинаково, то распределение компонентов между двумя фазами, а вместе с тем и перемещение их относительно друг друга осуществляется в определенной последовательности со скоростью, характерной для каждого компонента, что позволяет производить поочередное определение концентрации каждого компонента газовой смеси.

Хроматография газов подразделяется на газоадсорбционную и газожидкостную.

*Газоадсорбционный метод* разделения компонентов газовой смеси основан на различной адсорбируемости компонентов твердыми адсорбентами, представляющими собой пористые вещества с большой поверхностью. Адсорбентами, широко применяемыми в газоадсорбционной хроматографии являются активированные угли, силикагели, алюмогели, молекулярные сита (цеолиты). Используются также и другие адсорбенты, например тонкопористые стекла.

В газожидкостной хроматографии разделение сложных смесей веществ основано на различии растворимости компонентов анализируемой смеси в тонком слое жидкости, нанесенной на поверхности твердого химически инертного носителя. Твердый носитель не участвует непосредственно в адсорбционном процессе, а служит только для создания необходимой поверхности растворителя. Выбор жидкости (неподвижной фазы) определяется природой подлежащих разделению смеси веществ. Для разделения веществ применяют различные жидкости, например вазелиновое масло (смесь жидких парафинов

высокой чистоты), силиконовое масло (ДС-200, ДС-703) высококипящее авиационное масло, полиэтиленгликоль различных марок и др.

В капиллярной хроматографии в качестве твердого носителя неподвижной фазы применяют длинные капиллярные трубки, внутреннюю поверхность которых покрывают тонким равномерным слоем нелетучей жидкости. Капиллярная хроматография обеспечивает более четкое разделение компонентов газовой смеси. Кроме того, процесс анализа требует меньше времени. Капиллярные колонки, обладающие рядом преимуществ, имеют и ряд существенных недостатков, поэтому область их применения ограничена.

За последнее время метод газоадсорбционной хроматографии осуществляется также и на капиллярных трубках (колонках), имеющих на внутренней стенке пористый слой или Заполненных активным адсорбентом . Следует отметить, что в газовой хроматографии в последнее время начинают применять модифицированные адсорбенты. В этом случае подвижной фазой является газ, а неподвижной – твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. При применении такого адсорбента разделение компонентов газовой смеси происходит как за счет адсорбции на твердом носителе, так и за счет растворимости в жидкости. Здесь одновременно используются газоадсорбционный и газожидкостный методы. Хроматографический процесс может быть осуществлен одним из следующих методов: проявительным, фронтальным или вытеснительным. В проявительном методе газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии вдоль слоя адсорбента непрерывно протекает несорбирующийся газ-носитель, в поток периодически вводят дозу анализируемой газовой смеси. Этот метод получил широкое применение для аналитических целей. Методы фронтальный и вытеснительный не нашли широкого применения для аналитических целей и ниже рассматриваться не будут. Кроме указанных методов осуществления хроматографического процесса применяют метод проявительного анализа с программированным повышением температуры по всей длине разделительной колонки. Для анализа микропримесей в инертных по отношению к адсорбенту газах может быть использован термодинамический метод. В газовой хроматографии в качестве газа-носителя обычно используются гелий, аргон, водород, азот, воздух и другие газы.

Проявительную газоадсорбционную хроматографию широко применяют в энергетике и других отраслях промышленности для разделения смесей низкокипящих веществ, входящих в состав продуктов горения; метод газожидкостной хроматографии не обеспечивает хорошего разделения этих веществ из-за их слабой растворимости в жидкой фазе. В последнее время газоадсорбционный метод используется также и для анализа высококипящих веществ и легких углеводородных газов.

Газожидкостная хроматография находит применение для разделения высококипящих веществ, к которым относятся большинство углеводородов. Хроматографические методы позволяют производить анализ газовых смесей, жидких веществ, а также твердых, растворенных в жидкости веществ. В последнем случае разделительная колонка хроматографа снабжается устройством для испарения анализируемой жидкости.

Описываемые ниже основные элементы газоадсорбционных хроматографов и методика проведения анализа применимы также и проявительной газожидкостной хроматографии.

Газ-носитель (например, воздух) непрерывно протекает с постоянной скоростью через разделительную колонку, заполненную соответствующим адсорбентом (например, активизированным углем), и детектор. При установившемся режиме через дозирочное отверстие с помощью шприца вводится проба анализируемого газа. Дозировочное отверстие в устройстве для введения пробы газа закрыто самоуплотняющейся резиновой мембраной. Поэтому при прокалывании иглой шприца мембраны герметичность газовой линии и разделительной колонки не нарушается. Для введения пробы газа в разделительную колонку применяют также и другие устройства, например специальные краны-дозаторы.

Основными элементами и устройствами газового хроматографа являются разделительная колонка, обеспечивающая процесс разделения анализируемой газовой смеси, детектор — приемный измерительный преобразователь, самопишущий прибор и дозатор. Если разделительная колонка работает при повышенных температурах, то хроматограф снабжается термостатирующими устройствами. Для изготовления колонок используют трубки с внутренним диаметром 3—8 мм. Материал трубок должен быть химически стойким при отсутствии каталитической активности по отношению к компонентам анализируемой смеси и адсорбенту. Широкое применение находят трубки из боросиликатного стекла, нержавеющей стали, меди, фторопласта и других материалов. Металлическим трубкам отдают предпочтение для изготовления колонок, работающих при повышенных температурах. Трубки из фторопласта применяют для разделительных колонок, когда анализ проводится при температуре, близкой к 20—30° С. Разделительные колонки по форме изготавливают прямые, U-образные, спиральные и в виде незамкнутого кольца. Длина колонок выполняется различной — от 0,5 м до нескольких метров (за исключением капиллярных колонок) в зависимости от состава анализируемой смеси. Изменяя длину колонки, можно влиять на разделительную способность ее. Оптимальную длину колонки находят обычно опытным путем. В некоторых случаях разделительную колонку выполняют из двух частей с промежуточным дополнительным дозатором.

Тип детектора и его характеристики однозначно определяют возможность хроматографической установки, время, необходимое для проведения анализа, оптимальный объем пробы, режим анализа и др. Детектор должен обладать малой инерционностью, высоким порогом чувствительности, стабильностью метрологических характеристик и линейной зависимостью выходного сигнала от концентрации определяемых компонентов. Детекторы в зависимости от метода измерения компонента, выделяющегося из смеси, подразделяются на интегральные и дифференциальные. Интегральные детекторы измеряют суммарное количество компонента, выделяющегося из анализируемой смеси. К их числу относятся детекторы, действие которых основано на титровании или на непосредственном измерении объема, отделяемого от анализируемой смеси и газа-носителя компонента.

Дифференциальные детекторы, фиксирующие изменение тех или иных физических или физико-химических свойств бинарной смеси, разделяют на две группы: концентрационные и потоковые. Детекторы первой группы (например, термокондуктометрические и плотности) измеряют концентрацию, а второй — произведение концентрации на скорость, т. е. количество протекающего вещества (например, пламенно-ионизационные детекторы). Такое деление дифференциальных детекторов условно, так как в зависимости от скорости газа-носителя любой из них практически может работать на обоих режимах. Тот или иной режим работы детектора выбирают в зависимости от целесообразности его использования в различных схемах. При этом необходимо иметь в виду, что при использовании концентрационного детектора при изменении скорости газа-носителя меняется площадь пика, но высота его не изменяется, а для потокового детектора, наоборот, с изменением скорости газового потока площадь пика сохраняется постоянной, а высота его изменяется. В выпускаемых в настоящее время хроматографах используются в основном дифференциальные детекторы. Из числа описанных в литературе дифференциальных детекторов наибольшее распространение получили термокондуктометрические (по теплопроводности газовой смеси), термохимические (по полезному тепловому эффекту каталитического сжигания), детекторы плотности, пламенно-ионизационные и др.

Практический раздел

Перечень лабораторных работ

Лабораторная работа № 1. Реакции и процессы, используемые в аналитической химии.

Лабораторная работа № 2. Методы количественного анализа.

Лабораторная работа № 3. Титриметрические методы анализа.

Лабораторная работа № 4. Электрохимические методы.

Лабораторная работа № 5. Оптические методы анализа.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

## Лабораторная работа 1

### Реакции и процессы, используемые в аналитической химии

#### Анализ катионов первой аналитической группы

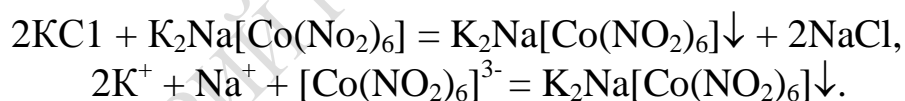
( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ )

Общая характеристика группы Большинство солей, образованных катионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизуются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

#### Реакции обнаружения катионов I группы

##### Реакции катиона калия

Натрия гексанитрокобальтат (III) -  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  дает с растворами солей калия желтый осадок  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ :

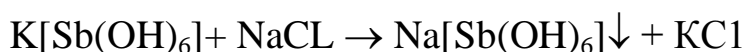


Выполнение опыта: к 1-2 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабо-кислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна - предельное разбавление 1:13000.

Нужно иметь в виду, что ион аммония с натрия гексанитрокобальтатом (III) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

##### Реакции катиона натрия

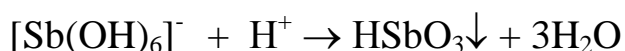
Калия гексагидроксостибнат (V)  $K[Sb(OH)_6]$  с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок  $Na[Sb(OH)_6]$ :



С повышением температуры растворимость  $Na[Sb(OH)_6]$  значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие реагент с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия калия гексагидроксостибиатом (V) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Образующийся при этом осадок аморфный, но по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает "переоткрытие" катионов натрия (калия гексагидроксостибиатом (V)), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ , и  $Co^{2+}$ ) в той или иной степени с калия гексагидроксостибиатом (V) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде  $HSbO_3$  за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, *при открытии катионов натрия калия гексагидроксостибиатом (V) должны соблюдаться следующие условия:*

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ );
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

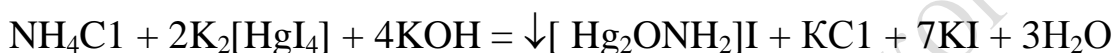
### Реакции катиона $\text{NH}_4^+$

1. *Едкие щелочи* - NaOH или KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака узнается по запаху или посинению красной смоченной водой лакмусовой бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

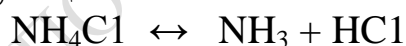
2. *Реактив Несслера* ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ) образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



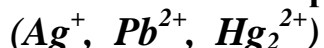
Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако, нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH), большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид - красно-бурого цвета).

3. Катион  $\text{NH}_4^+$  с *натрия гексанитрокобальтатом* (III) дает желтый осадок (как и ион калия). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует в задаче, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании.

Выполнение опыта: 10-15 капель раствора соли аммония помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают до прекращения выделения белого дыма (операцию повторяют 5-7 раз, добавляя порции дист. воды, до полного удаления аммиака). Если соль - хлорид аммония - то реакция идет по следующей схеме:



### **Анализ катионов второй аналитической группы**



**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

**Цель:** Подготовить студентов к изучению основ качественного анализа, к самостоятельному выполнению систематического анализа



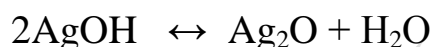
смеси катионов второй аналитической группы, а также анализу смеси катионов I и II групп.

### **Задачи:**

1. Приобретение умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы второй аналитической группы
2. Проведение систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.
3. Проведение систематического анализа с целью обнаружения катионов в смеси I и II аналитических групп.

Вторую аналитическую группу составляют ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

**Общая характеристика группы** Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебра (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Серебра (I) гидроксид - сильное основание и поэтому растворимые его соли, образованные сильной кислотой, например, нитраты, гидролизу практически не подвергается.

Свинца (II) гидроксид - слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

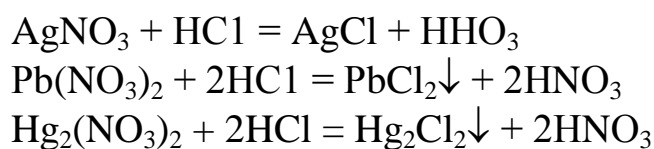
Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и т.д. Поэтому при изучении индивидуальных реакций катионов и при проведении анализа смеси катионов этой группы, следует быть очень внимательными и вдумчиво относиться к условиям проведения тех или иных реакций.

### **Реакции катионов II аналитической группы**

#### *Действие группового реактива - HCl*

Разбавленная соляная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Свинца (II) хлорид - осадок кристаллический, серебра хлорид, ртути (I) – аморфный:



Для выполнения опыта берут три пробирки, в одну из них вносят 2-3 капли соли серебра, а в другую такое же количество соли свинца, в третью - соли ртути (I) и прибавляют в каждую из пробирок 2-3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Необходимо внимательно изучить внешний вид осадков, а так же свойства этих осадков:

а) **осадок свинца (II) хлорида** растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку  $\text{PbCl}_2$  10-15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. По охлаждению кристаллы свинца (II) хлорида снова выпадают.

*Растворимость свинца (II) хлорида в горячей воде* пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (серебра хлорид не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что свинца (II) хлорид в значительной мере растворим и в холодной воде и поэтому групповой реактив  $\text{HCl}$  не полностью осаждает ионы свинца.

б) **осадок серебра хлорида** нерастворим в разбавленных кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) но растворим в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексной соли:

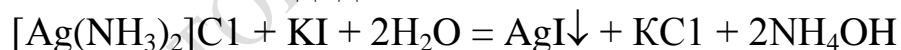


Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить:

1) действием азотной кислоты:



2) действием калия иодида



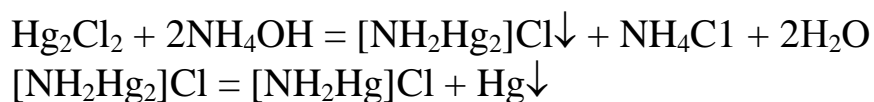
В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором случае осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида в избытке аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта: к полученному осадку серебра хлорида прибавляют 2 н. раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до растворения осадка, затем делят раствор на 2 порции. К одной части раствора прибавляют 5-6 н. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой - калия иодид. Наблюдает выпадение осадков.

в) **осадок ртути (I) хлорида**  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  растворяется только в концентрированной азотной кислоте и "царской водке", окисляясь при

этом в ртути (II) нитрат или, соответственно, в ртути (II) хлорид  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{HgCl}_2$ .

С раствором аммиака ртути (I) хлорид взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который в следствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на трудно растворимый меркураммоний и металлическую ртуть, последняя при этом выделяется в мелко раздробленном состоянии, придавая осадку черную окраску:

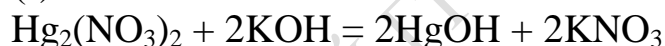


Следовательно, если обработать осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (белого цвета) раствором аммиака, то, вследствие указанной реакции, осадок приобретает черную окраску. Эта реакция характерна на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

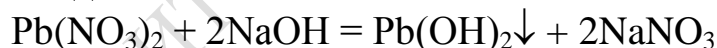
**Едкие щелочи (NaOH или KOH)** образуют с катионами II группы осадки. Ионы серебра образуют со щелочью бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:



Ионы ртути (I) со щелочью образуют черный осадок оксида ртути(I):



Ионы свинца со щелочью образуют белый осадок свинца (II) гидроксида:



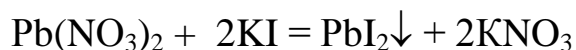
Свинца (II) гидроксид обладает амфотерными свойствами и поэтому в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксокомплекса свинца:



**Проведение опыта:** в одну пробирку добавляют 1-2 капли соли серебра, в другую - 1-2 капли соли свинца, в третью - соли ртути (I) и в каждую из пробирок добавляют 1-2 капли едкого натра. К выпавшим осадкам добавляют избыток щелочи и убеждаются в нерастворимости оксида серебра и ртути (I), и в растворимости свинца (II) гидроксида в избытке щелочи.

## Реакции обнаружения катионов свинца

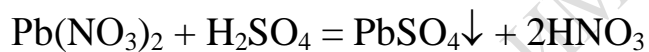
1. Калия иодид KI - дает с ионами свинца осадок желтого цвета:



Осадок растворим в горячей воде в уксусной среде. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинца (II) иодида.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям соли свинца прибавляют 1-2 капли калия иодида. Наблюдают выпадение желтого осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8-10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов. *Образование таких кристаллов свойственно только свинца (II) иодиду.* Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

2. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинца (II) сульфата. Осадок растворим при нагревании в едких щелочах с образованием натрия тетрагидроксоплюмбата (II):



Осадок растворим также в растворе аммония ацетата при нагревании.

## Реакции обнаружения катионов ртути (I)

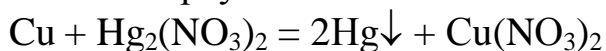
1. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие ртути (I) хлорида с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлорида меркураммония и методической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

2. Характерной реакцией для катиона  $\text{Hg}_2^{2+}$  является также взаимодействие их с калия иодидом, при которой образуется темно-зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Однако *в присутствии катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  открывать ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией нельзя*, так как они с калия иодидом образуют осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{PbI}_2$ , желтый цвет которых будет маскировать окраску

осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этой реакцией мешают  $\text{Cu}^{2+}$  и при значительных концентрациях -  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и в значительных концентрациях  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , то калия иодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию  $\text{Hg}_2^{2+}$  этим реактивом.

3. Из общеизвестных и наиболее распространенных реакций открытия  $\text{Hg}_2^{2+}$  есть еще характерная реакция: восстановление катионов ртути из ее солей металлической медью в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом, используя следующий прием: капля раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещается на хорошо очищенную медную пластинку; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути:



При очень малых концентрациях  $\text{Hg}_2^{2+}$  пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

*Открытие ртути этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра. В отсутствии же  $\text{Hg}_2^{2+}$  и больших концентрациях  $\text{Ag}^+$  эта реакция является специфической на катионы одновалентной ртути.*

### **Анализ катионов III аналитической группы ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ )**

**Материалы и оборудование:** методические указания для студентов; учебные таблицы: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов III аналитической группы, с проведением систематического анализа

смеси катионов III группы, с правилами работы в химической лаборатории и техникой безопасности.

**Задачи:**

1. Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы III аналитической группы.

2. Систематический анализ смеси катионов III аналитической группы.

К третьей аналитической группе катионов относятся катионы кальция, стронция и бария.

Общая характеристика группы. Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты - трудно растворимые.

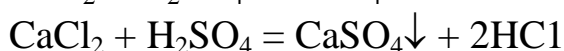
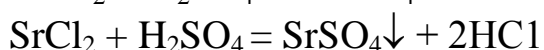
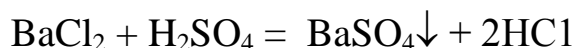
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

Действие группового реактива –  $H_2SO_4$

Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде очень различна. Так,  $K_S (BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_S (CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_S (SrSO_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ .

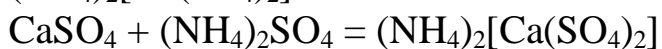
Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, бария сульфат выпадает мгновенно, стронция сульфат постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины константы растворимости кальция сульфата (для понижения растворимости  $CaSO_4$  необходимо добавить ацетон или спирт).

Для проведения опыта берут три пробирки; в одну из них добавляют соль бария, в другую - соль кальция, в третью - соль стронция. В каждую пробирку добавляют серную кислоту:



Осадок кальция сульфата выпадает только в присутствии спирта или ацетона.

В отличие от  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  растворимость кальция сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммония сульфата. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ :



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  производить не серной кислотой, а избытком раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то осаждение ионов кальция не происходит.

Так как сульфаты бария, стронция не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, необходимо уметь переводить сульфаты бария, стронция в такие состояния, которые могут быть в дальнейшем растворимы в кислоте. Этого можно достигнуть, переводя сульфаты в карбонаты.

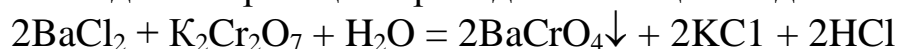
**Перевод сульфатов в карбонаты проводят следующим образом:** к осадку, например, бария сульфата прибавляют насыщенный раствор натрия карбоната и кипятят, затем центрифугируют и центрифугат отбрасывают. Такую обработку проводят 5-8 раз. После этого осадок растворяют в уксусной кислоте. Если осадок растворяется почти полностью, это говорит о том, что бария сульфат переведен в карбонат.

#### Реакции обнаружения катионов $\text{Ba}^{2+}$

Кадия дихромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует с ионами бария и стронция осадки - хроматы бария  $\text{BaCrO}_4$ , стронция  $\text{SrCrO}_4$  желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат, а бария хромат, например, является следующее: в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  наряду с ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  образуются и ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



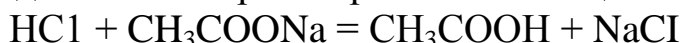
Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достаточна для того, чтобы  $K_s(\text{BaCrO}_4)$  оказывалось превышенным раньше, чем достигается  $K_s(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$ . Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



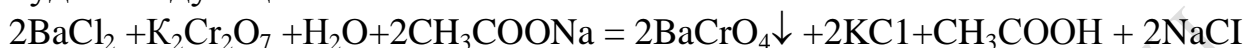
Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), но нерастворим в уксусной кислоте.

**Выполнение опыта:** к 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капли натрия ацетата и 1-2 капли калия дихромата. Так как осадок

BaCrO<sub>4</sub> растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3-5 капель ацетата натрия:



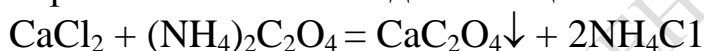
Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:



Второй катион III группы - ион Ca<sup>2+</sup> осадка с дихроматом не дает (в чем необходимо убедиться на опыте и поэтому реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция).

### Реакции обнаружения катионов Ca<sup>2+</sup>

1. Аммония оксалат - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:

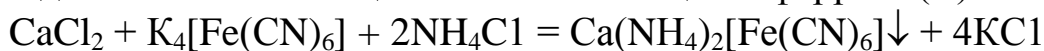


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>).

Ионы бария, стронция дают с аммония оксалатом тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария.

Выполнение опыта: к 2-3 каплям солей кальция, бария, стронция добавляют по 1-2 капли аммония оксалата. Убеждаются в нерастворимости кальция оксалата в уксусной кислоте и в растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

2. Калия гексацианоферрат (II) - K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальцияаммония гексацианоферрата (II):



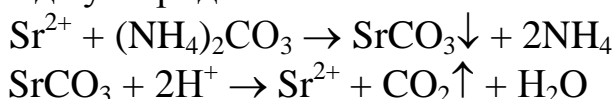
Выполнение опыта: к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количество растворов K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и NH<sub>4</sub>Cl, затем нагревают до кипения.



Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с калия гексацианоферратом (II) также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения  $\text{Ca}^{2+}$  широкого применения в химическом анализе не имеет.

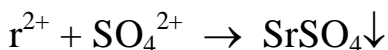
### Реакции обнаружения катионов $\text{Sr}^{2+}$

1. Карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция, осадок белого цвета, растворимый в уксусной, соляной и азотной кислотах с выделением диоксида углерода:



Выполнение опыта: 2 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Испытывают растворимость образовавшегося осадка в соляной и уксусной кислотах.

2. Насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсовая вода) образует с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  белый осадок стронция сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования перенасыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

*Реакция служит для обнаружения  $\text{Sr}^{2+}$  только в отсутствии  $\text{Ba}^{2+}$ , который с гипсовой водой дает муть сульфата бария, появляющуюся сразу, т.к. растворимость  $\text{BaSO}_4$  меньше растворимости  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$ ).*

Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Этим ион  $\text{Ca}^{2+}$  отличается от ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

Выполнение опыта: в первую пробирку 2 капли раствора соли  $\text{Sr}^{2+}$ . во вторую - 2 капли раствора соли  $\text{Ba}^{2+}$ . Прибавляют в каждую пробирку по 2 капли раствора гипсовой воды. Содержимое первой пробирки подогревают на водяной бане.

**Анализ катионов четвертой аналитической группы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ )**

**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки, пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными реакциями катионов IV аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов четвертой аналитической группы.

**Задачи:** Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных аналитических реакций на катионы IV аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К четвертой аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ .

Для катионов этой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:  $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  и т.п.

Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

увеличение кислотных свойств

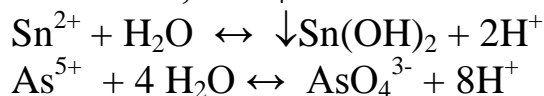


увеличение основных свойств

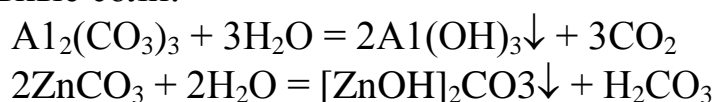
Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и

олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк - в форму кислотного остатка  $\text{AsO}_3^{3-}$  или, соответственно,  $\text{AsO}_4^{3-}$ :



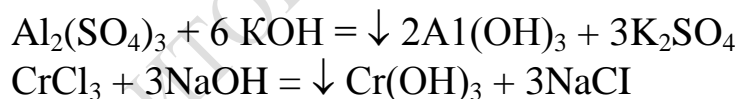
Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



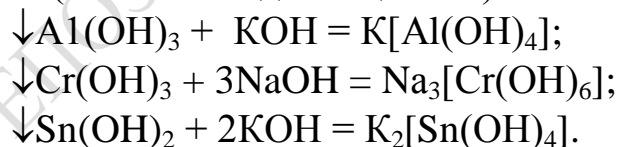
На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

### Общепроаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

Едкие щелочи со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

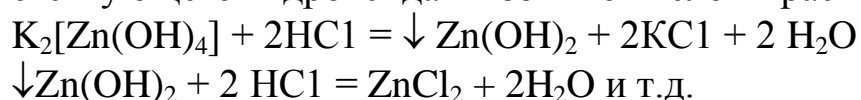


и далее (в избытке едкой щелочи):

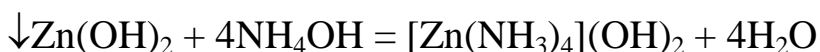


Гидроксиды алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

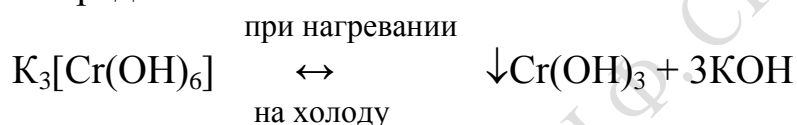
Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроксидов. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:



Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых цинка гидроксид, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроксидных соединений хромиты обладают наиболее слабым, а арсениты и арсенаты - наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием хрома (III) гидроксида даже в слабощелочной среде:



Кислотные свойства  $\text{Al(OH)}_4^-$  несколько сильнее, чем  $\text{Cr(OH)}_6^{3-}$ . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и, в особенности, станниты, станнаты, арсенаты и арсениты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях; цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроксидов лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

Отличительной особенностью хрома (III) гидроксида является его способность соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и, в связи с этим, в присутствии некоторых катионов (главным образом, цинка, кобальта, никеля) почти полная нерастворимость его в избытке едких щелочей. Например:

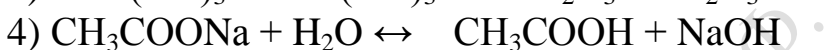
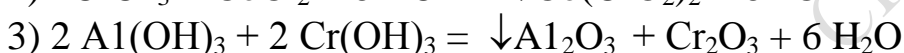
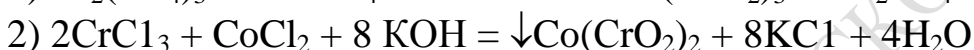
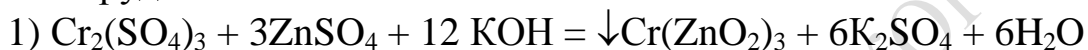
1) Хрома (III) гидроксид  $\text{Cr(OH)}_3$  и цинка гидроксид  $\text{Zn(OH)}_2$  порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроксидов нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) Ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них натрия ацетата. Однако, если катионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с натрия ацетатом из раствора немедленно выпадает осадок, почти не-

растворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ .

3) Осадки гидроксидов и основных ацетатных солей железа и алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) и т.п. настолько соосаждают хрома (III) гидроксид, что последний в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

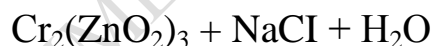
Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме хрома (III) гидроксида, а в виде соответствующих ему солей (кобальта хромиты  $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$ , хрома цинката  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$  и т.п.), которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



↓



↓



Отмеченные выше (характерные) свойства некоторых амфотерных гидроксидов и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроксидам. Так, например:

1) если при действии на раствор, содержащий смесь катионов IV группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется - один из этих катионов в растворе отсутствует.

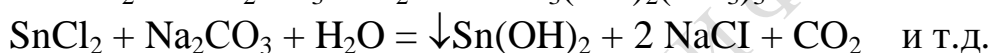
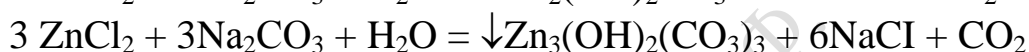
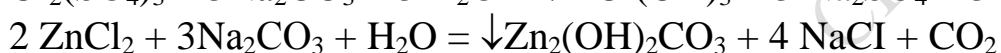
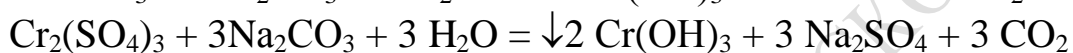
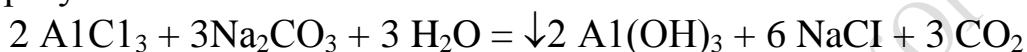
2) если на смесь катионов IV группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде  $\text{AsO}_4^{3-}$  или  $\text{AsO}_3^{3-}$  и, соответственно,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

3) если при действии на раствор, содержащий катионы IV группы, избытком едкой щелочи образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется - это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-

либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке едкой щелочи будет указывать на наличие в ней хрома.

4) если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить, примерно, эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроксидом хрома и т.д.

2. **Натрия и калия карбонаты** осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроксидов, а катионы цинка - в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:



Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные ацетатные соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко - в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

### **Реакции обнаружения катионов алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ )**

*Ализарин* в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение "алюминиевый лак", обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия - яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, т.к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др. также образуют с ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

**Выполнение опыта:** на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а затем в центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора. Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на

фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т.к. при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак.

### Реакции обнаружения катионов хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ )

Окисление катионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  до хромат- и бихромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) и далее, до пероксида хрома  $\text{CrO}_5$  (или, что тоже, до соответствующих ей надхромовых кислот:  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{H}_6\text{CrO}_{10}$  и т.п.) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) обладают желтой окраской, вторые ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) - оранжевой, а пероксид хрома  $\text{CrO}_5$  и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.

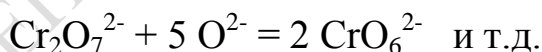
Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ( $\varphi^\circ \text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ) равен 0,12 в, а в кислой среде ( $\varphi^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$ ) - +1,36 в.

Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, аммония персульфат, калия перманганат, водорода пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше 0,12 в. Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше +1,36 в (в кислой среде), немного - это калия перманганат и аммония персульфат.

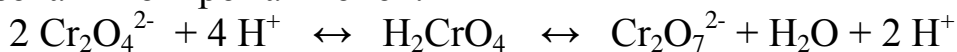
Процесс образования хрома пероксида  $\text{CrO}_5$  или соответствующих ей надхромовых кислот ( $\text{CrO}_6^{2-}$ ,  $(\text{CrO}_6)_2^{2-}$  и т.п.) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



или



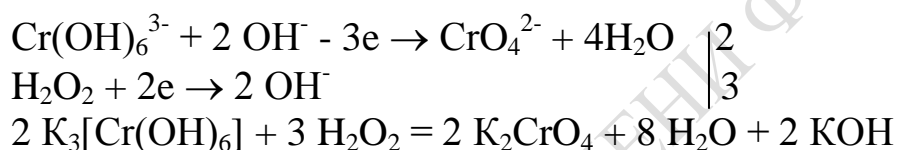
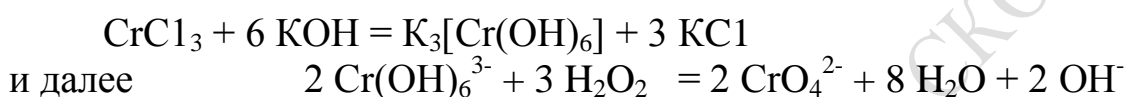
Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:



В качестве общеупотребительного окислителя при этом применяется водорода пероксид, который при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

Открытие катионов хрома из смеси катионов группы амфотерных гидроксидов окислением их до надхромовых кислот производится следующим образом:

Выполнение опыта: к 1-2 мл анализируемого раствора приливают небольшой избыток едкой щелочи, 3-5 капель водорода пероксида и, не отфильтровывая осадка, раствор в течение 1-2 мин. нагревают до кипения, после чего фильтруют. При наличии в растворе катионов хрома фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$ ):



После этого к охлажденному фильтрату добавляют 2-3 капли водорода пероксида, около 0,5 мл серного эфира и раствор энергично встряхивают. Не давая ему отстояться, приливают избыток соляной или азотной кислоты до перехода желтого цвета раствора в синий (окисление бихромата:  $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  в пероксид хрома  $\text{CrO}_5$  или соответствующие ей надхромовые кислоты). После отстаивания на поверхность раствора всплывает эфирный слой (кольцо), окрашенный растворившимся в нем хрома пероксидом (или, соответственно, надхромовыми кислотами) в интенсивно-синий цвет.

Возможно окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_5$  проводить и без добавления эфира к раствору. При этом после реакции окисления раствор приобретает синюю окраску, которая быстро исчезает, так как хрома пероксид  $\text{CrO}_5$  в кислых растворах чрезвычайно неустойчив и вновь восстанавливается до трехвалентного хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) с выделением кислорода.

### Реакции обнаружения катионов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ )

специфические реакции:

*Аммония тетрароданомеркуриат (II)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$*  в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:





В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора приливают несколько капель серной кислоты, затем равный объем 0,1% раствора  $\text{CuSO}_4$  или 0,02%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  и несколько капель аммония тетрароданомеркуриата. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ , если реакция проводилась с добавлением к раствору  $\text{CuSO}_4$ , и фиолетово-голубой  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SNC})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$  при добавлении к раствору  $\text{CoCl}_2$ .

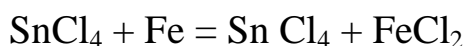
Эти реакции при открытии катионов цинка рекомендуется так же проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  или 0,02%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуриатов цинка и меди или, соответственно, цинка и кобальта.

*Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией.* Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л. Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают только  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и то лишь в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов  $\text{Zn}^{2+}$ .

2. *Открытие цинка в виде «римановой зелени».* Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску ("римановая зелень"), которая обуславливается образованием кобальта цинката  $\text{CoZnO}_2$ , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая - не менее 100 мг/л цинка.

### Реакции обнаружения катионов олова ( $\text{Sn}^{2+}$ )

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом, главным образом, восстановительные свойства двухвалентного олова ( $\varphi^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = + 0,20 \text{ в}$ ), а также высокую гидролизуюемость солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде, чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом  $\text{Sn}^{2+}$  немедленно окисляется в  $\text{Sn}^{4+}$ .

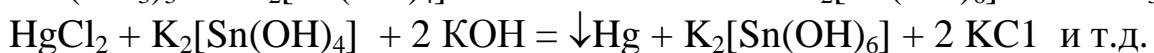
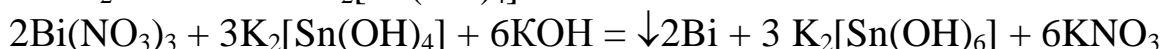
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т.е. переводя его предварительно в  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  - ионы:



так как восстановительный потенциал системы  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^{4+}$  значительно выше, чем потенциал системы  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ .

*Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути.*

Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и т.п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути:



Выполнение опыта: к 0,5-1,0 мл исследуемого раствора, содержащего катионы четвертой группы, приливают несколько капель концентрированной  $\text{HCl}$ , затем помещают в этот раствор чистое

металлическое железо или алюминий, или магний (в виде опилок, стружек, проволоки и т.п.) и нагревают. При этом, если в растворе содержится четырехвалентное олово, то оно восстанавливается до двухвалентного. Затем к этому раствору приливают 1-2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . При наличии в фильтрате катионов олова из раствора солей висмута и ртути выпадают осадки: бархатно-черный - металлического висмута или темно-серый - металлической ртути.

Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп *открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы  $\text{Sb}^{3+}$* , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

Однако, если производить эту реакцию капельным способом, в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и т.п., высушивают, помещают на нее каплю исследуемого раствора (не слишком кислого) и затем каплю анилина. При наличии в растворе  $\text{Sn}^{2+}$  через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или, соответственно, ртути).

Открытие  $\text{Sn}^{2+}$  при помощи  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Hg}^{2+}$  с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

*Гидролиз солей олова.* Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



Выполнение опыта: к анализируемому раствору приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ ) и слегка нагревают. При наличии в растворе катионов олова, они выпадают в виде белого аморфного осадка.

***Анализ катионов пятой аналитической группы  
( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )***

**Материалы и оборудование:** методические указания; таблица растворимости; химическая посуда: стаканы, пипетки, спиртовки,

пробирки, водяные бани, электроплитки; реактивы, необходимые для проведения лабораторной работы.

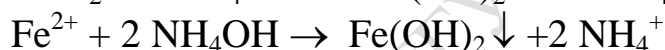
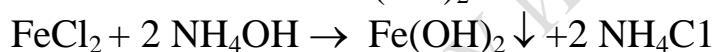
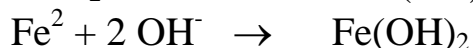
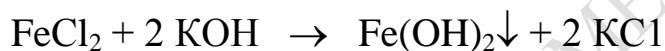
**Цель:** Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов V аналитической группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов пятой аналитической группы.

**Задачи:** Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы V аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

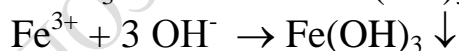
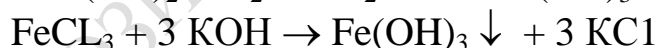
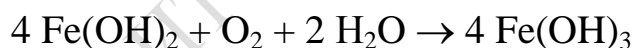
К пятой аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

### *Действие общих групповых реагентов*

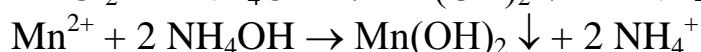
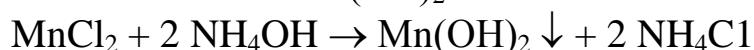
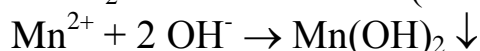
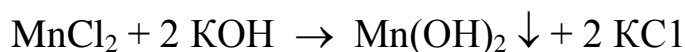
Едкие щелочи и раствор аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния и висмута соответствующие им гидроксиды:



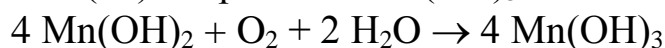
Гидроокись железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до железа (III) гидроксида, вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:



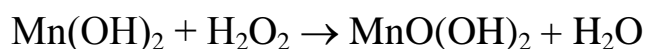
Железа гидроксид (III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.



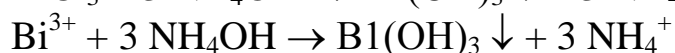
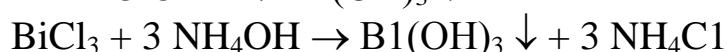
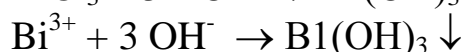
Марганца (II) гидроксид белого цвета, на воздухе окисляется до марганца (III) гидроксида  $Mn(OH)_3$ :



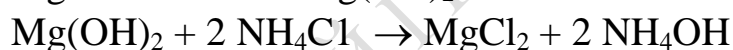
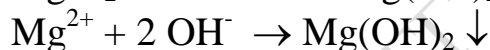
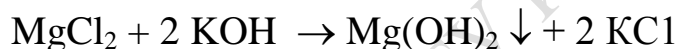
При действии на марганца (II) гидроксид водорода пероксидом и другими окислителями образуется марганца (IV) гидроксид темно-бурого цвета:



Висмута (III) гидроксид белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется:



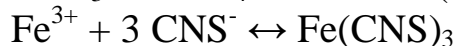
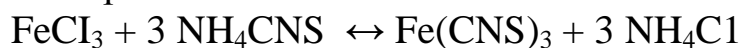
Магния гидроксид белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Его особенностью является способность растворяться в солях аммония, вследствие чего  $Mg(OH)_2$  не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:



Выполнение опыта: в пробирки с растворами солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавляют раствор щелочи. Отмечают цвет выпавших осадков и изучают их растворимость в минеральных кислотах и аммония хлориде. К осадку  $Mn(OH)_2$  добавляют водорода пероксид. Что наблюдается?

### Реакции обнаружения катионов железа (III)

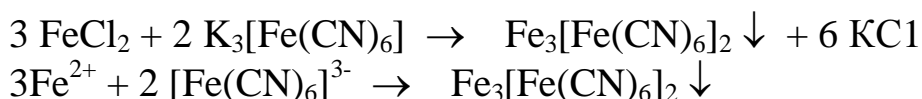
Аммония роданид  $NH_4CNS$  или калия  $KCNS$  с катионами  $Fe^{3+}$  образует железа (III) роданид, обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:



Этой реакцией  $Fe^{3+}$  может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

### Реакции обнаружения катионов железа (II)

Калия гексацианоферрат железа (III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  (красная кровяная соль) образует с катионами  $Fe^{2+}$  осадок турнбулевой сини:

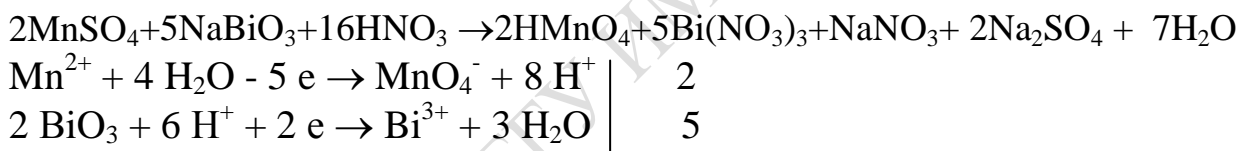


Обнаружению катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  двумя последними реакциями мешают  $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

### Реакции обнаружения катионов марганца ( $Mn^{2+}$ )

Наиболее характерной реакцией на  $Mn^{2+}$ , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона  $MnO_4^-$ , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители ( $PbO_2$ ,  $NaBiO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

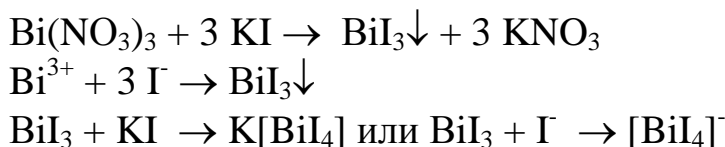
Окисление  $Mn^{2+}$  натрия висмутатом протекает по уравнению:



Выполнение опыта: в пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка  $NaBiO_3$ , приливают 5-6 мл 2 н  $HNO_3$  и 1-2 капли исследуемого раствора. При наличии в растворе катионов  $Mn^{2+}$  жидкость окрашивается в малиновый цвет.

### Реакции обнаружения катионов висмута ( $Bi^{3+}$ )

1. Реакция  $Bi^{3+}$  с калия иодидом:

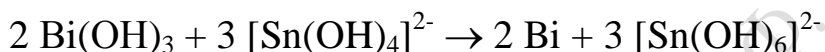
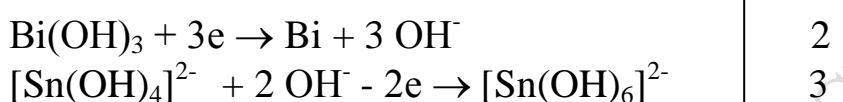
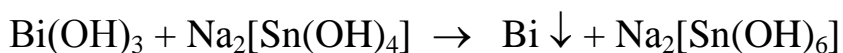


При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора  $KI$  выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в

красновато-желтый цвет. Предельная открываемая концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  этой реакцией равна 50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.

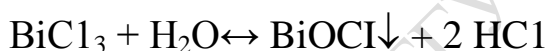
2. Восстановление катионов  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута.

Выполнение опыта: к свежеприготовленному раствору  $\text{SnCl}_2$  приливают  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  до растворения образующегося вначале осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Затем к полученному раствору  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  приливают исследуемый раствор. Образование черного осадка (металлический висмут) указывает на наличие в растворе  $\text{Bi}^{3+}$ :



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой концентрации в растворе.

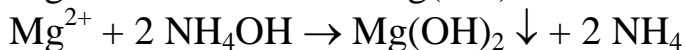
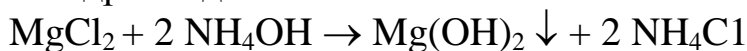
3. Гидролиз солей висмута протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмута:



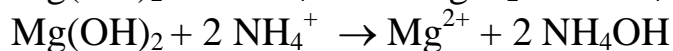
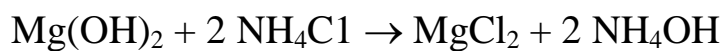
Выполнение опыта: исследуемый раствор в 3-4 раза разбавляется водой. При образовании белого осадка можно сделать вывод о наличии  $\text{Bi}^{3+}$ . Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100-150 мг/л. Мешают катионы  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Реакции обнаружения катионов магния ( $\text{Mg}^{2+}$ )

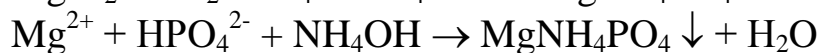
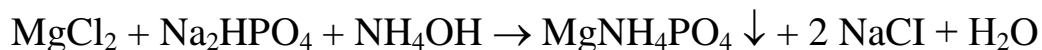
1. Образование магния-аммония-фосфата  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$ . К раствору соли магния приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до прекращения образования осадка магния гидроксида:



Затем сюда же приливают раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до полного растворения полученного магния гидроксида:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



Предельная отбываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

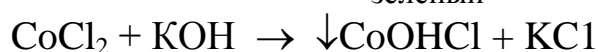
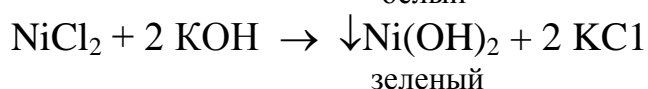
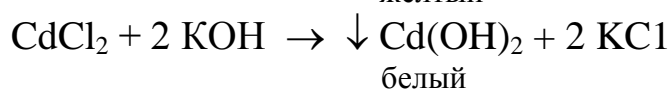
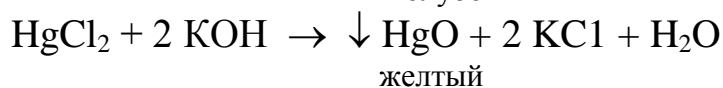
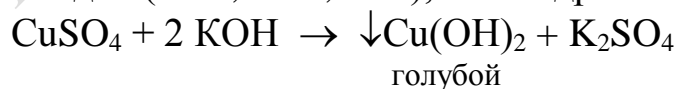
### **Анализ катионов шестой аналитической группы** ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ )

**Цель:** Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями катионов VI аналитической группы, а также с проведением систематического анализа смеси катионов VI группы. Подготовить студентов к самостоятельному выполнению систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

**Задачи:** Приобретение студентами умений и навыков по выполнению характерных и специфических реакций на катионы VI аналитической группы, а также по проведению систематического анализа катионов данной группы.

К шестой аналитической группе катионов относятся катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей - аммиакатов.

1. **Едкие щелочи (NaOH, KOH)** со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки или оксидов ( $\text{Hg}^{2+}$ ), или гидроксидов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), или гидроксоослей ( $\text{Co}^{2+}$ ):

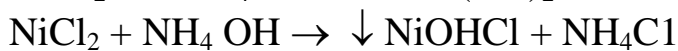
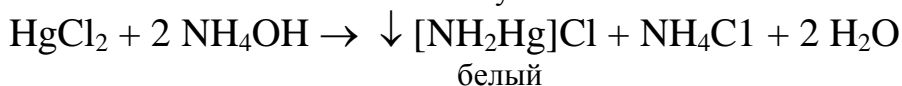
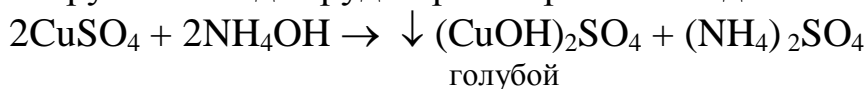




синий

Эти осадки растворяются в минеральных кислотах и водном растворе аммиака (кроме HgO, который в NH<sub>4</sub>OH нерастворим).

2. **Раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH (не в избытке)** осаждает катионы шестой группы в виде трудно растворимых соединений:

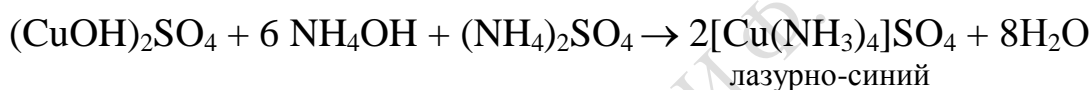


зеленый



синий

Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:



Образование аммиакатов кадмия, никеля и меди протекает легко: при добавлении небольшого избытка NH<sub>4</sub>OH. В отличие от них, меркураммония хлорид [NH<sub>2</sub>Hg]Cl превращается в растворимый аммиакат только под воздействием концентрированного NH<sub>4</sub>OH, а кобальтата (II) гидроксохлорид - под воздействием избытка концентрированного NH<sub>4</sub>OH.

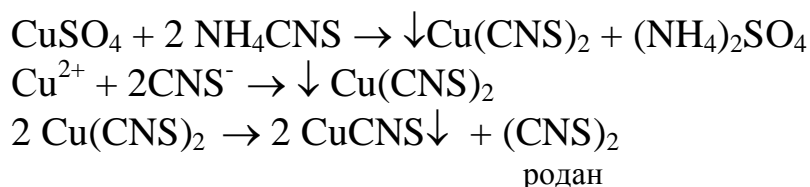
### **Реакции обнаружения катионов меди (Cu<sup>2+</sup>)**

#### **1. Взаимодействие катионов меди с аммиаком.**

Как уже отмечалось выше, катионы Cu<sup>2+</sup> в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> который обладает характерным лазурно-синим цветом. Предельная открываемая концентрация катионов Cu<sup>2+</sup> этой реакцией равна 10 мг/л.

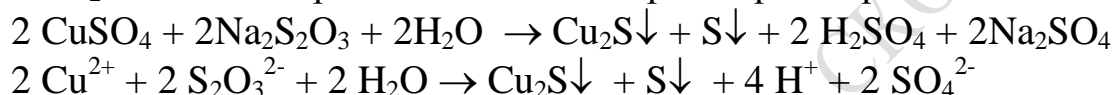
Если в растворе имеется Ni<sup>2+</sup> в значительной концентрации по сравнению с Cu<sup>2+</sup>, то окраска аммиаката никеля будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно выделить из раствора.

2. При взаимодействии с аммония роданидом  $NH_4CNS$  катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:



Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию  $Cu^{2+}$  этой реакцией.

3. При взаимодействии с натрия тиосульфатом выпадает бурый осадок  $Cu_2S$ . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



### Реакции обнаружения катионов ртути (II) ( $Hg^{2+}$ )

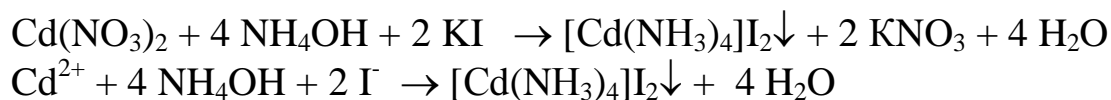
Реагентом на  $Hg^{2+}$  является KI, образующий ярко-красный осадок  $HgI_2$ , растворимый в избытке реагента:



Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия  $Hg^{2+}$  в присутствии всех катионов любых аналитических групп. Один из таких способов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо  $HgI_2$ , которое очень быстро исчезает.

### Реакции обнаружения катионов кадмия ( $Cd^{2+}$ )

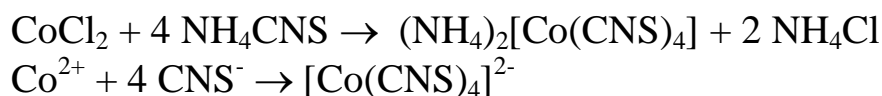
Катионы кадмия с избытком KI и  $NH_4OH$  образуют белый осадок комплексной соли  $[Cd(NH_3)_4]I_2$ :



Открытию  $Cd^{2+}$  этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

### Реакции обнаружения катионов кобальта (Co<sup>2+</sup>)

К раствору, содержащему ионы Co<sup>2+</sup>, приливают избыток концентрированного раствора NH<sub>4</sub>CNS и около 0,5 мл амилового спирта и этилового эфира:



После отстаивания раствора на его поверхность всплывает темно-синий спирто-эфирный слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Co(CNS)<sub>4</sub>].

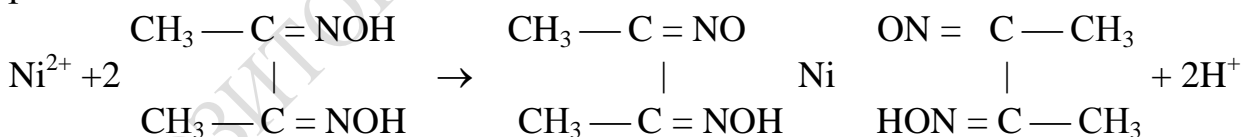
Обнаружению катионов Co<sup>2+</sup> этой реакцией мешают катионы Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>. Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.

Выполнение опыта: на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора NH<sub>4</sub>CNS, 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю NH<sub>4</sub>CNS. Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе кобальта, высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

### Реакции обнаружения катионов никеля (Ni<sup>2+</sup>)

Специфическим реактивом на катион Ni<sup>2+</sup> является диметилглиоксим (реактив Л. А. Чутаева).

В результате этой реакции образуется внутримолекулярная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской:



Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

При добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору соли никеля выпадает ало-красный осадок комплексной соли.

Обнаружению катиона Ni<sup>2+</sup> этой реакцией мешают только катионы Fe<sup>2+</sup>, которые легко перевести в Fe<sup>3+</sup> окислением водорода пероксидом. Предельная открываемая концентрация Ni<sup>2+</sup> диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

## Лабораторная работа 2

### Методы количественного анализа

#### Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.

**Цель:** Сформировать умения и навыки по выполнению гравиметрического анализа и проведению расчетов в весовом методе.

**Задачи:** Приобрести навыки работы с аналитическими весами, овладеть техникой декантации и фильтрования, познакомиться с техникой проведения озоления, научиться проводить расчеты в гравиметрическом анализе.

**Теоретические основы метода:** Сущность гравиметрического весового анализа заключается в том, что анализируемое вещество переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо трудно растворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают на аналитических весах. По весу осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента в процентах от навески. Весовым Методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, многие элементы в минералах и т.д.

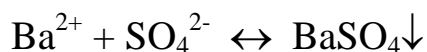
В ходе анализа различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;
2. Взятие навески;
3. Растворение;
4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
5. Фильтрование;
6. Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).
7. Высушивание и прокаливание осадка;
8. Взвешивание;
9. Вычисление результатов анализа.

#### Лабораторная работа

#### “Определение содержания бария в хлориде бария”

Навеску образца, содержащего некоторое количество  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворяют в воде, осаждают ион бария в виде сульфата  $\text{BaSO}_4$  и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению:



Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам; он малорастворим ( $\text{PP BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), устойчив на воздухе, его состав строго соответствует формуле.

В качестве осадителя используют серную кислоту. Сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через порода фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют посуду, прокаливают тигель до постоянной массы.

Взятие навески и ее растворение Получите у лаборанта задачу для определения содержания ионов  $\text{Ba}^{2+}$ .

Осаждение К полученному раствору хлорида бария прибавьте 5 мл 0,2н раствора  $\text{HCl}$ , нагревайте на плитке (на асбестовой сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как возможно разбрызгивание и будут потери  $\text{Ba}^{2+}$ ). Параллельно в другом стакане (или колбе) нагревайте до кипения 15 мл 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем горячий раствор серной кислоты очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливайте к горячему раствору  $\text{BaCl}_2$ . Старайтесь не касаться палочкой дна и стенок стакана при перемешивании, так как осадок плотно прилипнет к стеклу, Поэтому, не вынимая палочку из стакана, поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню, дайте им отстояться.

Когда раствор над осадком станет прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения: по стенке стакана прибавьте к раствору 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если не появится муть, то сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  достигнута. В обратном случае еще добавьте в стакан горячего раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Когда полнота осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  будет достигнута, не вынимая палочку, накройте стакан листом бумаги и оставьте на один час для созревания осадка при температуре 60 - 70° С.

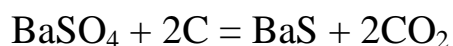
Фильтрование и промывание осадка Возьмите беззольный фильтр "синяя лента", подгоните его к воронке, поместите воронку в кольцо штатива, поставьте под воронку чистый стакан, чтобы конец воронки касался стенки стакана. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте (сливайте) прозрачную жидкость с осадка на фильтр. (Следует помнить, что прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, надо дать стечь до конца предыдущей). Одновременно

приготовьте промывную жидкость. В промывалке в 200-300 мл дистиллированной воды прибавьте 8-10 капель 0,2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

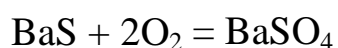
Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 15-20 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой содержимое стакана, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl<sup>-</sup>, т.е. пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать осадка AgCl (в присутствии AgNO<sub>3</sub>). Отмыв осадок от примесей Cl<sup>-</sup>, количественно (без потерь) перенесете его на фильтр. (Это самый ответственный момент в работе). Для этого осадок размешайте в небольшом количестве промывной жидкости. Полученную суспензию осторожно по палочке слейте на фильтр. Обмывая стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости и сливая ее вместе с частицами осадка на фильтр, старайтесь осадок полней перенести на фильтр. В конце все приставшие к стенке стакана частицы осадка снимайте сложенным кусочком беззольного фильтра, передвигая последний внутрь стакана стеклянной палочкой. Другим кусочком фильтра оботрите палочку и поместите оба кусочка на фильтр. Убедившись, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступайте к промыванию осадка на фильтре. Последнее удобнее всего делать с помощью промывалки. Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания нужно направлять не на центр осадка, а на боковую его поверхность, смывая частицы осадка в самый низ фильтра. Как и в случае декантации, новую порцию жидкости можно вливать тогда, когда предыдущая жидкость стекла полностью. На фильтре осадок промойте дистиллированной водой несколько раз до полного удаления ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Промывание прекращайте, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать осадок сульфата бария при добавлении хлорида бария.

Высушивание и прокаливание осадка Воронку с осадком накройте листом фильтровальной бумаги и поместите в сушильный шкаф (t° = 100-150°). Подсохший фильтр сверните, положите в прокаленный до постоянной массы тигель и поставьте в муфельную печь, прокаливая в ней 30-35 минут. Затем тиглю с осадком дайте остыть в эксикаторе, взвесьте его на аналитических весах. Прокаливание (по 10-15 минут) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



Однако BaS снова окисляется кислородом воздуха:



Вычисления Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал. Форма записи:

1. Постоянная масса тигля
2. Масса тигля с BaSO<sub>4</sub> после первого взвешивания
3. Масса тигля с BaSO<sub>4</sub> после второго взвешивания
4. Постоянная масса тигля с BaSO<sub>4</sub>
5. Масса BaSO<sub>4</sub>

Для определения бария путем взвешивания BaSO<sub>4</sub> фактор пересчета равен:

$$\phi = \frac{ABa^{2+}}{ABaSO_4} = \frac{137,4}{233,4} = 0,5885$$

$$\alpha Ba^{2+} = \phi \frac{Ba^{2+}}{BaSO_4} \cdot mBaSO_4$$

## Лабораторная работа 3

### Титриметрические методы анализа

#### *Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)*

**Цель:** Приобрести навыки работы с мерной посудой; научиться проводить расчеты в титриметрическом анализе; готовить и стандартизировать растворы соляной кислоты и гидроксида натрия определенной концентрации, выполнять аналитические задачи; уметь выбрать метод титриметрического анализа при исследованиях.

**Задачи:** Сформировать умения и навыки по выполнению анализа растворов кислот, щелочей и гидролизующихся солей методом кислотно-щелочного титрования.

#### **Лабораторная работа № 1**

*"Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрия тетрабората"*

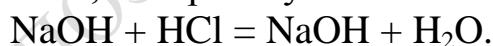
**Оборудование:** бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, градуированные пипетки, колбы для титрования, воронки.

**Реактивы:** стандартные растворы  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , рабочий раствор  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ , исследуемые растворы  $\text{HCl}$ , уксусной кислоты, индикаторы.

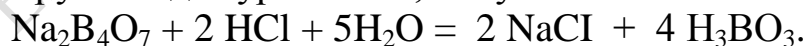
При растворении в воде бура сильно гидролизуеться по аниону с образованием слабой борной кислоты:



При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т.к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:



Суммируя эти два уравнения, получаем:



2) Выбор индикатора: раствор в точке эквивалентности содержит  $\text{NaCl}$  и свободную  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа (см. таблицу).

3) Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором  $\text{HCl}$  и заполняют до нулевой



отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрия тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1-2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрия тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результатов. Все результаты заносят в таблицу.

Объем раствора Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , мл	Объем раствора HCl,	C <sub>HCl</sub> , моль/л	T (HCl), г/мл
10,0			
10,0			
10,0			

г) Объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов:

$$V(\text{HCl}) = \frac{V(1) + V(2) + V(3)}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

$$C_{\text{HCl}} \times V(\text{HCl}) = C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \times V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7);$$

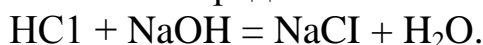
$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \times V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \times M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}.$$

### Лабораторная работа № 2

#### *"Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты"*

В основе определения лежит реакция:



Заполняем бюретки 0,1 н. рабочим раствором HCl. Отмеряем в колбы для титрования пипеткой по 10 мл раствора NaOH, нормальная концентрация которого составляет приблизительно 0,1н., и добавляем по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование ведется до того момента, пока раствор в колбе не обесцветится от одной капли титранта и бледно-розовая окраска не появится снова в течение 30 секунд.

Результаты титрования заносятся в таблицу.

Объем раствора NaOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_{\text{H}}(\text{NaOH})$ , моль/л	$T(\text{NaOH})$ , г/мл
10,0			
10,0			
10,0			

### Лабораторная работа № 3

#### *"Определение массы KOH в исследуемом растворе"*

Получите у лаборанта исследуемый раствор KOH в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 1-2 капли фенолфта-

леина. Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора KOH, мл	Объем раствора HCl, мл	$C_n(\text{KOH})$ , моль/л	$T(\text{NaOH})$ , г/мл	$m(\text{KOH})$ , г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу KOH в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:  
 $m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$ , где  $V = 50$  мл

#### Лабораторная работа № 4

##### *"Определение массы уксусной кислоты в растворе"*

Получите у лаборанта исследуемый раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором гидроксида натрия. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 секунд. Результаты титрования заносятся в таблицу.

Объем раствора $\text{CH}_3\text{COOH}$ , мл	Объем раствора NaOH, мл	$C_n(\text{CH}_3\text{COOH})$ Моль/л	$T(\text{CH}_3\text{COOH})$ г/мл	$m(\text{CH}_3\text{COOH})$ г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

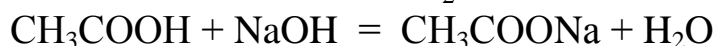
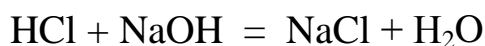
$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где  $V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50$  мл.

## Лабораторная работа № 5

### "Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе"

Предлагаемый для анализа раствор является моделью желудочного сока. Желудочный сок также является смесью сильной соляной и слабых органических кислот. Соляная и уксусная кислоты могут быть определены раздельно в одном растворе титрованием его щелочью. При титровании будут протекать следующие реакции:



Пока в растворе будет присутствовать соляная кислота, рН раствора будет намного меньше 7 (до 3). Точке эквивалентности первой реакции будет соответствовать значение рН около 3. После нейтрализации соляной кислоты произойдет некоторое скачкообразное увеличение рН, а при дальнейшей нейтрализации щелочью будет наблюдаться второй скачок титрования, отвечающий нейтрализации уксусной кислоты. Точке эквивалентности второй реакции будет соответствовать значение рН около 9. Для определения первой и второй точки эквивалентности можно использовать два индикатора, один из которых должен изменять окраску в сильноокислой среде (тимоловый синий, метиловый желтый), а второй - в щелочной (фенолфталеин). Очень удобен в этом случае для использования в качестве индикатора тимоловый синий, имеющий две области перехода. В сильноокислой среде (рН 1,2) окраска его красная; при повышении рН до 2,8 она переходит в желтую и остается желтой до рН 8. При дальнейшем увеличении рН окраска раствора переходит в голубую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 2-3 капли тимолового синего. В качестве титранта используйте рабочий раствор натрия гидроксида. Титруйте исследуемый раствор до того момента, когда от одной капли титранта произойдет изменение окраски индикатора из красной в желтую. Обозначьте этот объем  $V_1$  (NaOH) и запишите его значение в таблицу. После этого продолжайте титровать раствор до перехода окраски индикатора из желтой в голубую. Запишите показания бюретки, обозначив объем щелочи, пошедший на титрование смеси соляной и уксусной кислот  $V_g(\text{NaOH})$ . Таким образом выполняются три параллельных титрования.

Расчёты выполняют при помощи следующих формул:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \times V_g(\text{NaOH})}{10};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \times M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000};$$

$$m(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \times 50;$$

$$C_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \times (V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH}))}{10};$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \times M_{\text{э}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000};$$

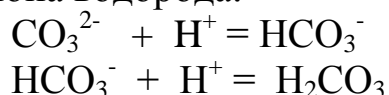
$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \times 50.$$

V исслед р-ра, мл	V <sub>1</sub> (NaOH), мл	V <sub>2</sub> (NaOH), мл	m(HCl), г	m(CH <sub>3</sub> COOH), г
10,0				
10,0				
10,0				

### Лабораторная работа № 6

#### *"Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната при их совместном присутствии в растворе"*

Растворы щелочей почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Эти вещества могут быть определены отдельно в одном растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода:



Точке эквивалентности первой реакции соответствует рН 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствовала щелочь, то при данном значении рН она также почти полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до рН 8,34, одновременно нейтрализуют щелочь и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует рН 4. При этом титрование следует вести с индикатором метиловым оранжевым. На основании изложенного можно заключить, что анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой- При помощи аналитической пипетки отберите по 10 мл раствора в колбы для титрования. Добавьте в каждую колбу по 1-2 капли фенолфталеина и титруйте исследуемый раствор рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения окраски (розовое окрашивание не должно появляться вновь в течение 30 секунд). Запишите первое показание бюретки  $V_1$  в таблицу 8. Добавьте в колбу по 1-2 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую. Запишите второе показание бюретки  $V_2$ . После этого вновь заполните бюретку кислотой и титруйте следующие пробы до получения воспроизводимых результатов. Результаты всех титрований запишите в таблицу.

Объем исследуемого р-ра, мл	Объем титранта HCL, мл		Масса NaOH, г	Масса Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г
	с фенолфталеином	с метиловым оранжевым		
10,0				
10,0				
10,0				

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование ( $V_1$ ), эквивалентен содержащейся и в растворе щелочи и половине всего количества карбоната, т. к. ион  $\text{CO}_3^{2-}$  при этом присоединяет лишь один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ( $V_2$  –

$V_1$ ), эквивалентен половине имеющегося количества карбоната, т.к. на этой стадии ион  $\text{HCO}_3^-$  присоединяет второй протон. На реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты  $V_3 = 2(V_2 - V_1)$  мл. На нейтрализацию щелочи затрагивается объем кислоты  $V_4 = V_2 - V_3$ . Рассчитайте  $V_3$  и  $V_4$  по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу.

### Вопросы для самоподготовки:

- 1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
- 2 Кривые кислотно-основного титрования.
- 3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

### Расчетные задачи:

1. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ( $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126$  г/моль). Ответ: 0,1260 г

2. 9,7770 г концентрированного раствора  $\text{HNO}_3$  разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе. Ответ: 62,73 г

3. На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

Ответ: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл

4. На титрование 0,2860 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.

Ответ: 0,08299 моль/л , 0,003029 г/мл.

### *Комплексометрический метод анализа*

**Цель:** Изучить теоретические основы метода комплексометрии, широко применяемого в аналитических исследованиях.

**Задачи:** Приобретение навыков по комплексометрическому титрованию и выполнению количественных расчетов. Сформировать

умения и навыки по составлению уравнений реакций комплексообразования.

**Основные вопросы темы:**

1. Теоретические основы комплексонометрии.
2. Классификация методов комплексонометрии.
3. Стандартизация титрантов в комплексонометрии.
4. Индикаторы комплексонометрии, принцип их действия.
5. Расчеты в комплексонометрии.

**Задача 1.** Навеску металлического магния растворили в хлороводородной кислоте и полученный раствор оттитровали 15,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. Рассчитайте массу навески магния. Ответ: 0,05468 г

**Задача 2.** Образец магния гидрокарбоната массой 3,500 г растворили в воде и оттитровали 12,05 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. Вычислите массовую долю магния гидрокарбоната в образце в процентах. Ответ: 2,518 %

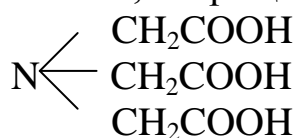
**Задача 3.** Образец ртути (II) нитрата моногидрата массой 2,900 г растворили в воде и получили 50,00 мл раствора. Аликвотную долю 5,00 мл оттитровали 11,06 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,07500 моль/л. Вычислите массовую долю ртути (II) нитрата в образце в процентах. Ответ: 93,33 %

**Задача 4.** Образец марганца (II) нитрата гексагидрата массой 4,500 г растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовали 13,50 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05000 моль/л. Рассчитайте массовую долю марганца в образце в процентах. Ответ: 16,48 %

**Теоретические основы метода.** В аналитических лабораториях широко применяют методы анализа, основанные на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами - комплексонами. Образующиеся соединения называют внутрикислотными (клетневидными, хелатными) солями.

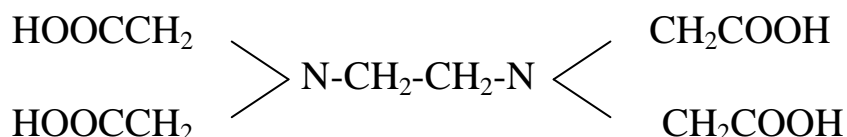
Комплексонами обычно называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот.

Простейший комплексон - нитрилотриуксусная кислота (НТА, комплексон I, сокращено Н<sub>2</sub>У):



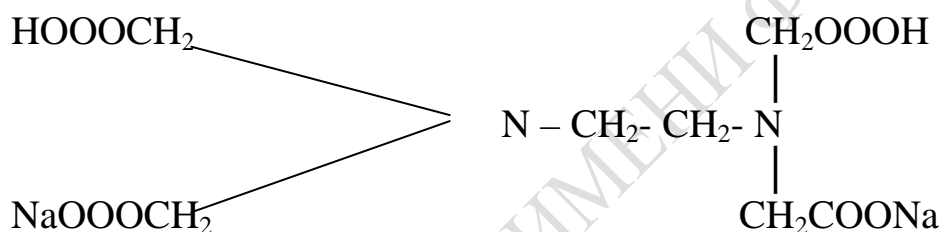


Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексен II, сокращенно  $H_4Y$ ):

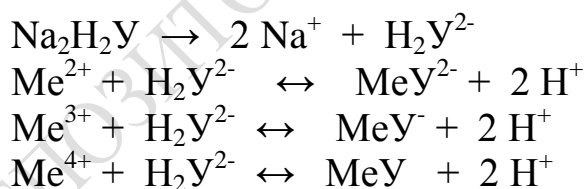


Комплексоны наряду с карбоксильными группами (-COOH) содержат аминный азот (-N). Благодаря такому строению эти соединения отличаются мульти(поли)дентантностью, т.е. способностью образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов-комплексообразователей.

На практике обычно применяют двунариевую соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты (ЭДТА, Na-ЭДТА, комплексон III или трилон Б, сокращенно  $Na_2H_2Y$ ):



Ион этилендиаминтетрауксусной кислоты с ионом металла образует до шести связей через атомы кислорода карбоксильных групп и атомы азота. Один ион комплексона заменяет несколько монодентантных лигандов. При титровании ЭДТА солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции:

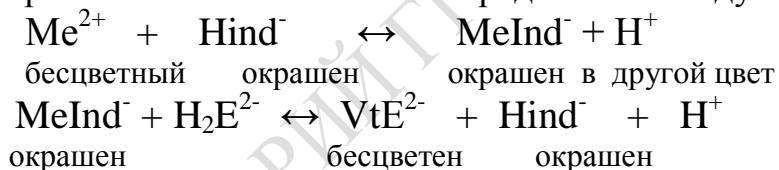


Согласно приведенным уравнениям, 1 моль реагирующих с NaЭДТА катионов, независимо от их степени окисления, связывает 1 моль Na-ЭДТА. Равновесия данных превращений смещены вправо, т.к. получаемые комплексные соединения являются очень прочными. Кроме того, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна полнота протекания этих реакций увеличивается при повышении pH раствора, т.е. при связывании ионов водорода щелочью. Однако следует иметь в виду, что при повышении pH раствора в осадок может выпасть

гидроксид металла. Поэтому при использовании комплексонов в аналитических целях требуется создание оптимального значения рН раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида. Например, ион железа (III) образует как прочный комплекс с Na-ЭДТА, так и очень малорастворимый гидроксид. Поэтому реакция комплексообразования может протекать при рН не выше 3.

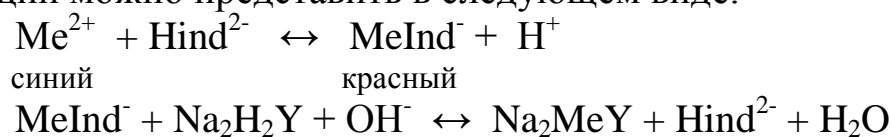
Катион  $\text{Ca}^{2+}$  образует менее прочный комплекс и сравнительно хорошо растворимый гидроксид. Он наиболее полно реагирует с Na-ЭДТА при рН 9-10. Определенное значение рН раствора достигается при помощи буферных растворов.

Точку эквивалентности в комплексометрии устанавливают с помощью индикаторов, представляющих собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Получаемые при этом комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, образуемые определяемыми катионами с комплексоном. Поэтому в процессе титрования комплексом раствора, содержащего окрашенное комплексное соединение, образуемое катионами с индикатором, в точке эквивалентности наблюдается изменение окраски раствора. Это объясняется тем, что комплексное соединение индикатора разрушается и индикатор выделяется в свободном виде. Так как окраска комплексного соединения индикатора отличается от окраски свободного индикатора, то происходит изменение окраски титруемого раствора. Схематично это можно представить следующим образом:



Таким образом, металл-индикатор реагирует на изменение концентрации катиона аналогично тому, как кислотно-основной индикатор ведет себя при изменении рН титруемого раствора.

Индикатором на ионы магния, меди, цинка, марганца, алюминия др. является эриохром черный Т. Сам индикатор окрашен в синий цвет, а его комплексы с металлами имеют красное окрашивание. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Другим широко распространенным металл-индикатором является мурексид (пурпурат аммония), образующий устойчивые комплексные соединения с катионами кальция, никеля, кобальта, меди и др.

Мурексид представляет собой темно-красный порошок, водный раствор которого окрашен в фиолетовый цвет, изменяющийся в зависимости от среды:  $pH < 9$  - красно-фиолетовый,  $pH > 11$  - сине-фиолетовый. В процессе титрования солей кальция и других металлов в присутствии мурексида в точке эквивалентности наблюдается изменение красного цвета раствора в сине-фиолетовый цвет.

В настоящее время разработаны комплексометрические методы определения более 80 химических элементов.

### Лабораторная работа № 1

#### *"Комплексометрическое определение кальция"*

**Оборудование:** бюретки, аналитические пипетки, мерные колбы, колбы для титрования, стеклянные воронки, мерные цилиндры, конические колбы.

**Реактивы:** растворы аммиачно-аммонийного буфера, аммиака, аммония хлорида, стандартного раствора трилона Б, металл-индикаторы - мурексид, эриохром черный, исследуемые растворы.

Получите у лаборанта исследуемый раствор соли кальция в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Приготовьте аммиачно-аммонийный буферный раствор, для чего в коническую колбу вместимостью 100 мл отберите мерным цилиндром по 20 мл 20%-ных растворов аммиака и аммония хлорида.

В каждую колбу для титрования внесите по 10 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и по 3 капли раствора мурексида. Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/л и титруйте до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

По результатам анализа рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр кальция в исследуемом растворе, а также его массу в 50 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу.

$V(Ca^{2+})$ мл	$V(ЭДТА)$ мл	$C_n(Ca^{2+})$ Моль/л	$T(Ca^{2+})$ г/мл	$m(Ca^{2+})$ г
10,0				
10,0				
10,0				

## Лабораторная работа № 2 "Определение общей жесткости воды"

Жесткость воды зависит от содержания в ней солей многозарядных катионов, чаще всего  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и ее выражают суммарным количеством вещества эквивалента этих и других многозарядных катионов в 1 л воды. Все катионы образуют прочные комплексы с трилоном Б. Поэтому комплексонометрическое титрование образцов воды оказывается прекрасным методом определения общей (суммарной) жесткости. Индикатор эриохром черный Т образует окрашенный комплекс с ионом магния, который характеризуется наибольшей константой устойчивости среди комплексов многозарядных ионов. Поэтому в ходе анализа комплексон реагирует с ионами магния в последнюю очередь, что и обеспечивает определение суммарной жесткости.

Приготовьте аммиачно-аммонийный буфер, как описано в лабораторной работе № 1. Мерной пипеткой отберите в колбы для титрования 10 мл анализируемой воды, добавьте 2 мл буферного раствора и добавьте по 10 мг (на кончике стеклянного шпателя) эриохрома черного Т. Заполните бюретку стандартным раствором Na-ЭДТА и титруйте исследуемый раствор до перехода окраски из красной в синюю с зеленоватым оттенком. В конце титрования титрант добавляйте медленно (с промежутком 8-5 секунд между каплями), следя за постепенным изменением окраски. Сделав отсчет показания бюретки, следует добавить еще 1 каплю титранта, чтобы убедиться, что окраска больше не изменяется. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов.

Из совокупности результатов титрования найдите среднее арифметическое значение объема титранта и рассчитайте жесткость воды (Ж) по формуле:

$$\text{Ж} = \frac{C_{\text{н}}(\text{ЭДТА}) \cdot X_{\text{v}}(\text{ЭДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \times 1000 (\text{ммоль/л})$$

Результаты опыта занесите в таблицу:

V(H <sub>2</sub> O), мл	V(ЭДТА), мл	Ж, ммоль/л
10,0		
10,0		
10,0		

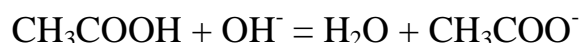
## Лабораторная работа № 4 Электрохимические методы

Если составить элемент из электрода с постоянным потенциалом (например, нормального водородного или каломельного электрода) и электрода, опущенного в раствор, где меняется концентрация ионов, то по изменению электродвижущей силы этого элемента можно следить за изменением концентрации ионов в растворе. На этом основан метод потенциометрического титрования, применяющийся в химических количественных исследованиях реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

Потенциометрическое титрование имеет преимущество по сравнению с титрованием в присутствии индикаторов в том случае, когда растворы интенсивно окрашены или в растворе имеются ионы, образующие осадки с вводимыми реактивами или легко меняющие свою валентность (окисляемые). Кроме того, этот метод допускает титрование до любого желаемого значения рН.

### Определение концентрации раствора слабой кислоты и ее константы диссоциации.

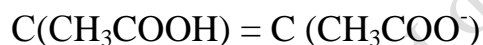
Для того чтобы определить концентрацию уксусной кислоты к ее раствору приливают малыми порциями раствор гидроксида натрия с известной концентрацией и после каждого приливания титранта измеряют значение рН. При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончанию реакции соответствует появление резкого изменения рН раствора (скачка титрования), что проявляется в виде почти вертикальной линии при построении кривой потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования выражает графическую зависимость рН раствора от объема приливаемой щелочи. Из середины скачка титрования (эквивалентная точка) опускают перпендикуляр на ось абсцисс и получают эквивалентный объем титранта.

Из соотношения  $V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) = V(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})$  определяют концентрацию уксусной кислоты в растворе.

Для определения  $K_{\text{дис.}}$  по кривой потенциометрического титрования находят рН раствора, соответствующий добавлению к раствору уксусной кислоты половины эквивалентного объема гидроксида натрия. Для более точного определения  $K_{\text{дис.}}$  к раствору уксусной кислоты добавляют половину эквивалентного объема титранта и измеряют значение рН. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50%, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т.е.



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

Тогда из уравнения следует, что  $K_{\text{дис.}} = [\text{H}^+]$ , а  $\text{pH} = \text{pK}$  ( $\text{pK} = -\lg K$ )

**Задание 1.** Определить концентрацию уксусной кислоты в растворе.

В стакан для титрования с помощью мерного цилиндра на 25 мл отмеряют 20 мл раствора уксусной кислоты. Опускают в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измеряют исходное значение рН.

Измерив исходное значение рН раствора уксусной кислоты, титруют раствор кислоты, добавляя щелочь из бюретки порциями, объем которых указан в таблице. После добавления каждой порции титранта, раствор тщательно перемешивают круговыми движениями (или с помощью мешалки) и измеряют величину рН. Результаты измерений записывают в таблицу. По данным таблицы строят кривую потенциометрического титрования (рис.) По кривой потенциометрического титрования определяют эквивалентный объем щелочи, пошедшей на титрование кислоты, опуская из середины скачка титрования перпендикуляр на ось абсцисс. Концентрацию кислоты рассчитывают по формуле:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где  $C(\text{NaOH})$  – концентрация щелочи, моль/л

$V(\text{NaOH})$  - эквивалентный объем щелочи

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$  – объем взятой кислоты

Таблица

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	pH раствора
1.	0	0	
2.	1	1	
3.	2	1	
4.	3	1	
5.	4	1	
6.	5	1	
7.	6	1	
8.	7	1	
9.	8	1	

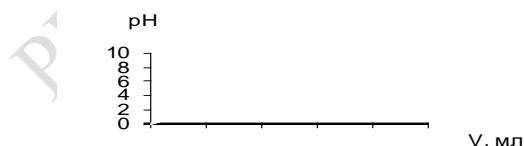


Рис. Кривая потенциметрического титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия

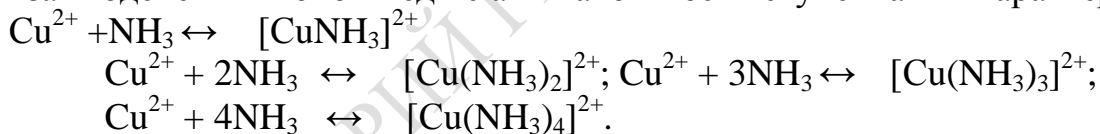
## Задание 2. Определить константу диссоциации уксусной кислоты

В стакан с помощью мерного цилиндра на 25 мл отмеряют 20 мл раствора уксусной кислоты и приливают из бюретки половину объема титранта гидроксида натрия, пошедшего на титрование в первом задании для достижения эквивалентной точки. Опускают электроды в раствор и измеряют рК рассчитывают константу диссоциации, пользуясь таблицей антилогарифмов или по пересчетной таблице показателя рН на  $[H^+]$ .

## Лабораторная работа 5 Оптические методы анализа

### Определение меди в природных объектах фотометрическим методом

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающим интенсивной сине-фиолетовой окраской. Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Так как устойчивость образующихся комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе.

Окраска аммиаката меди обусловлена  $d \rightarrow d^*$  переходами вследствие расщепления основного электронного состояния ионов меди в поле лигандов.

МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ тетрааммиаката меди при  $\lambda = 640$  нм равен  $1 \times 10^2$ . Низкое значение  $E_\lambda$  позволяет определить достаточно высокие концентрации ионов меди.

### ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М
2. Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 мл. Для приготовления этого раствора навеску 3,931 г сульфата меди  $\text{CuSO}_4$



- $H_2O$  растворяют в 25 мл 2М растворе серной кислоты, доводят объем раствора до 1 л дист. водой. (Раствор готовит лаборант).
3. 5%-ный раствор аммиака. (Раствор готовит лаборант).

### **ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ**

Готовят 6 стандартных растворов, содержащих 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 мг меди в 50 мл. Для этого в мерные колбы на 50 мл переносят соответственно 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 исходного раствора, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-го раствора аммиака мерным цилиндром и доводят объем до 50 мл (до метки) дист. водой. Через 10 минут приступают к измерениям.

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

Работу проводят со светофильтром №8. Используют кюветы размером 20 мл. С данным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы. Каждое измерение обязательно повторяют 3 раза. По средним значениям в координатах поглощения строят градуировочный график. Затем получают раствор сульфата меди (II), прибавляют 10 мл 5%-го раствора аммиака и доводят объем до 50 мл дист. водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют. Измерения повторяют 5 раз. Пользуясь графиком находят содержание меди в анализируемом растворе.

**Таблица №1**

### **ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕДИ**

<b>Концентрация меди мг/мл</b>	<b><math>A_1</math></b>	<b><math>A_2</math></b>	<b><math>A_3</math></b>	<b><math>A_{ср.}</math></b>

### **ФОРМА ОТЧЕТА**

1. Указать цель работы.
2. Изложить теоретические основы фотометрического метода количественного анализа вещества.
3. Привести аналитическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера и охарактеризовать все величины, входящие в выражение этого закона.
4. Объяснить принцип работы фотоэлектроколориметра.
5. Записать уравнения реакций, протекающих в аммиачном растворе сульфата меди. Какими электронными переходами обусловлена окраска аммиакатов? От чего зависит интенсивность окраски аммиакатов?
6. Заполнить таблицу №1.
7. По данным таблицы №1 построить градуировочный график.
8. Измерив оптическую плотность исследуемого раствора, определить по калибровочной кривой его концентрацию (задача).

## 2.2 Задания к лабораторным работам

### Задания к лабораторным работам

#### Задания к лабораторной работе № 1 «Реакции и процессы, используемые в аналитической химии»

- 1 Почему  $\text{NH}_4^+$  рассматривают с группой s-элементов?
- 2 Какое применение находят в медицине и биологической практике соли  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ?
- 3 Какими реакциями обнаруживают  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ?
- 4 Как можно обнаружить при совместном присутствии  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ?
- 5 Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ?
- 6 Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?
- 7 Как используется в аналитической химии комплексобразование катионов d-элементов с аммиаком?
- 8 Как можно обнаружить при совместном присутствии катионы I, II аналитических групп?
- 9 Какими реакциями обнаруживают  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
- 10 Как обнаружить при совместном присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
- 11 Можно ли обнаружить  $\text{Ba}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  реакцией с серной кислотой, с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?
- 12 Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты?  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .
- 13 Какими реакциями обнаруживают  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ?
- 14 Почему при действии аммония сульфида на растворы солей алюминия и хрома (III) образуются осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ?
- 15 Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .
- 16 Как отделить а)  $\text{Mg}^{2+}$  от  $\text{Mn}^{2+}$ , б)  $\text{Fe}^{3+}$  от  $\text{Bi}^{3+}$ ?
- 17 Как обнаружить а)  $\text{Mg}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ , б)  $\text{Mn}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ ?
- 18 Предложите схему систематического анализа смеси катионов:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
- 19 Рассчитайте константу и степень гидролиза в 0,01 М растворе железа (II) хлорида;  $K(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ .

- 20 На чем основана аналитическая классификация анионов?
- 21 Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.
- 22 Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?
- 23 Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?
- 24 Какими реакциями можно обнаружить  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при их совместном присутствии?
- 25 Как можно обнаружить  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  при их совместном присутствии?
- 26 Как можно обнаружить анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ?

### Задания к лабораторной работе № 2 «Методы количественного анализа»

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? По методу отгонки?

2. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  или в виде  $(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ? Сделайте расчет для случая, когда указанная потеря составляет 1 мг весовой формы.

3. Почему кальций осаждают в гравиметрическом анализе действием  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а не  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ? Чем лучше осаждают  $\text{Ag}^+$ , раствором NaCl или HCl?

4. Сформулируйте правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Иллюстрируйте его соответствующими формулами для  $\text{CaCO}_3$ .

5. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях коэффициент активности можно считать равным единице?

6. Чему равна  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$  в 0,0083 M растворе  $\text{FeCl}_3$ , если  $f_{\text{Fe}^{3+}}=0,20$ ,  $f_{\text{Cl}^-}=0,80$ ?

Ответ:  $a_{\text{Fe}^{3+}}=0,0017$  z-ион/л;  $a_{\text{Cl}^-}=0,020$  z-ион/л.

6. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л: а) 0,1 M KCl; б) 0,1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; в) 0,1 M  $\text{MgSO}_4$ ; г) 0,1 M  $\text{AlCl}_3$ ; д) 0,01 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0,001 M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?

7. Что такое маскировка? Какое значение она имеет при анализе? От каких факторов зависит возможность маскировки того или иного иона каким-либо маскирующим средством? Какое значение имеет употребление избытка маскирующего средства? В каких случаях величина pH влияет на процессы маскировки? Приведите примеры.

8. Как в большинстве случаев изменяется растворимость осадка с возрастанием избытка осадителя? Всегда ли применимо правило, по

которому при осаждении малорастворимых электролитов требуется прибавление полуторного избытка осадителя?

9.Какие цели преследуют созданием определенных условий при осаждении кристаллических осадков? Каковы эти условия? Какую роль при осаждении играет в данном случае степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения?

10.Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении? Почему старение осадка выгодно для анализа?

11.Что представляют собой коллоидные растворы и почему приходится предупреждать их образование при анализе? Что такое коагуляция? Чем она вызывается?

12.В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?

13.Что такое соосаждение? Чем оно отличается от обычного(химического)осаждения вместе с данным соединением каких-либо посторонних веществ из раствора? Почему при гравиметрическом анализе приходится предупреждать соосаждение?

14.Какое значение имеет соосаждение для определения очень малых количеств (“следов”) различных примесей? В чем заключается сущность осаждения с коллектором?

15.При очень малой концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов они не осаждаются из раствора при действии  $\text{H}_2\text{S}$ , но если прибавить к раствору какую-либо соль ртути(2) и после этого подействовать сероводородом, то вместе с  $\text{HgS}$  осаждается и  $\text{CuS}$ . Какую роль в этом случае играет  $\text{HgS}$ ?

16.Что такое адсорбция? В чем причина адсорбции? Какие осадки – кристаллические или аморфные – больше адсорбируют на своей поверхности растворенные вещества? Чем это объясняется?

17.Как влияют на адсорбцию: а) температура, б) концентрация адсорбируемых веществ в растворе? В чем проявляется избирательный характер адсорбции? Какие ионы адсорбируются данной кристаллической решеткой лучше других?

18.Зная, что ацетат серебра менее растворим, чем нитрат серебра, укажите, при осаждении какой из этих солей  $\text{Cl}^-$  - ионом получится более чистый осадок  $\text{AgCl}$ .

19.В каких случаях приходится прибегать к отделению ионов друг от друга? Почему проведение этой операции при количественном анализе является более трудоемким и сложным, чем при качественном анализе?

20.Укажите важнейшие неорганические осадители, употребляемые при отделении ионов, и приведите примеры их применения. В чем заключаются преимущества органических реагентов перед неорганическими?

21.Что такое внутрикомплексные соли? Приведите примеры. Какие свойства внутрикомплексных солей представляют ценность для анализа? Изменение каких факторов можно влиять на течение процессов разделения ионов путем осаждения их в виде внутрикомплексных солей?

22. Что такое экстрагирование? Как оно применяется для разделения ионов?

23. Как проводится разделение ионов методами адсорбционной и осадочной хроматографии? В чем сущность ионообменной хроматографии? Как она применяется в количественном анализе?

24. Какие другие методы разделения вам известны?

### Задания к лабораторной работе № 3 «Титриметрические методы анализа»

**Задача 1.** Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, (для условия полной нейтрализации) и моляльность раствора серной кислоты, где  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20\%$  и  $\rho = 1,14$  г/мл. Ответ:  $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33$  моль/л,  $C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,6$  моль/л,  $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,55$  моль/л

**Задача 2.** Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30% ( $\rho = 1219$  кг/м<sup>3</sup>) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 % (2 способа). Ответ: 19,7 л.

**Задача 3.** Какой объем соляной кислоты с массовой долей  $\text{HCl}$  38 % ( $\rho = 1,19$  г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 2н раствора? Определите титр раствора. Ответ: 161,5 мл;  $7,3 \cdot 10^{-2}$  г/мл

**Задача 4.** Для определения содержания бария гидроксида анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 см<sup>3</sup> полученного раствора было затрачено 14,33 см<sup>3</sup> раствора  $\text{HCl}$  с молярной концентрацией 0,105 моль/л. Вычислите массу бария гидроксида в анализируемом растворе. Ответ: 2,574 г.

**Задача 5.** Сколько граммов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержится в растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 мл 0,2000 н раствора  $\text{NaOH}$ ? Ответ: 0,166 г.

**Задача 6.** Для определений общей кислотности желудочного сока 5 мл сока оттитровали раствором  $\text{NaOH}$  с концентрацией 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 2,8 мл раствора щелочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока, ммоль/л. Ответ: 53,2 ммоль/л.

**Задача 7.** Сколько графов  $\text{KOH}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  содержит навеска препарата технического едкого кали, если на титрование ее раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н раствора  $\text{HCl}$ ?

Ответ: 0,0446 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,1013 г  $\text{KOH}$ .

**Задача 8.** При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  с фенолфталеином израсходовано 9,46 мл, а с

метиловым оранжевым 24,86 мл 0,1200 н. раствора  $H_2SO_4$ . Сколько граммов  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  содержится в 250 мл раствора?

Ответ: 1,203 г  $Na_2CO_3$ , 0,5989 г  $NaHCO_3$ .

1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?

2 Кривые кислотно-основного титрования.

3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

4. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора  $NaOH$ ? ( $M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126$  г/моль). Ответ: 0,1260 г

5. 9,7770 г концентрированного раствора  $HNO_3$  разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора  $NaOH$ . Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе. Ответ: 62,73 г

6. На титрование 20,00 мл раствора  $HCl$  с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора  $NaOH$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора  $NaOH$ .

Ответ: 0,04 моль/л; 0,001600 г/мл

7. На титрование 0,2860 г  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора  $HCl$ . Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора  $HCl$ .

Ответ: 0,08299 моль/л, 0,003029 г/мл.

#### Задания к лабораторной работе № 4 «Электрохимические методы»

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Какие вещества в растворе можно определить методом кондуктометрии: а)  $NaCl$ ; б)  $C_6H_6$ ; в)  $H_2SO_4$ ; г)  $CH_3COOH$ ; д)  $C_6H_{12}O_6$ ; е)  $NH_4OH$ ?
3. Какие величины называются удельной и эквивалентной электропроводностями?
4. Какова зависимость электропроводности от: а) природы электролита и растворителя; б) концентрации электролита (сильного, слабого); в) температуры?
5. Какова схема установки для измерения электропроводности (сопротивления) растворов?
6. Какой источник тока применяется в кондуктометрии почему?
7. Что представляет собой ячейка для кондуктометрического титрования?

8. Как и какой целью устанавливают константу ячейки?
9. В чем сущность прямой кондуктометрии?
10. В чем преимущества и недостатки прямой кондуктометрии?
11. Какова особенность кондуктометрического титрования?
12. В чем сущность хронокондуктометрического титрования?
13. Как кондуктометрически оттитровать смесь веществ?
14. В чем сущность высокочастотного титрования и каковы особенности этого метода анализа?
15. Чем обусловлен вид кондуктометрических кривых титрования?
16. Каковы преимущества кондуктометрического титрования перед другими титриметрическими методами?

### **Задания к лабораторной работе № 5 «Оптические методы анализа»**

1. На изучении каких спектров основаны методы молекулярного абсорбционного спектрального анализа?
2. Чем обусловлено возникновение спектров поглощения?
3. Какие факторы влияют на характер и величину поглощения?
4. Какова формулировка основного закона светопоглощения?
5. Как формулируются законы: а) Бера; б) Бугера-Ламберта?
6. Каковы основные характеристики светопоглощения?
7. Что называется оптической плотностью и светопропусканием?
8. Каковы минимальные и максимальные значения оптической плотности и светопропускания растворов?
9. Когда коэффициент светопоглощения называется молярным коэффициентом светопоглощения?
10. В чем физический смысл молярного коэффициента светопоглощения?
11. Какова зависимость оптической плотности от концентрации, если основной закон светопоглощения: а) соблюдается; б) не соблюдается?
12. Какое взаимное расположение должны иметь спектр поглощения анализируемого раствора и спектр пропускания светофильтра?
13. Чем обусловлено несоблюдение основного закона светопоглощения?
14. Какие условия необходимо соблюдать при выполнении определений методами молекулярной абсорбционной спектроскопии?
15. Какой закон находится в основе анализа смеси веществ?
16. В чем сущность методов градуировочного графика, уравнивания, добавок, стандартных серий?
17. В чем состоит принцип дифференциальной спектрофотометрии?

18. Как рассчитать минимальную определяемую концентрацию?
19. В каких интервалах оптической плотности погрешность измерений на фотоколориметрах КФК-2, КФК-2МП, КФК-3 минимальна?
20. В чем принципиальные отличия методов фотоэлектроколориметрии и спектрофотометрии?
21. Как осуществляется монохроматизация света в приборах: а) фотоколориметрах; б) спектрофотометрах?
22. Каково устройство спектрофотометров?
23. Какова оптическая схема одно- и двухлучевых фотоколориметров?
24. Какие приемники излучения применяются в приборах для молекулярного абсорбционного спектрального анализа?
25. Почему при спектрофотометрическом анализе в ультрафиолетовой области спектра в качестве растворителей применяются вода, этанол, гексан и не применяются бензол, ацетон?
26. В чем сущность фотометрического титрования? Как выбрать условия титрования?
27. Чем обусловлен вид кривых фотометрического титрования?
28. Как устанавливают точку стехиометричности по кривой фотометрического титрования?
29. Как экспериментально устанавливают молярный коэффициент светопоглощения?
30. Как выбирают светофильтр в фотоэлектроколориметрии?
31. Как зависит оптическая плотность растворов веществ различной природы от рН?



### 3 Контроль знаний

#### 3.1 Перечень вопросов к зачету

##### Вопросы к зачету аналитической химии для студентов I курса специальности «Биология»

1. Статистическая обработка результатов измерений.
2. Аналитические реакции, их чувствительность, специфичность.
3. Дробный и систематический анализ.
4. Обнаружение на основе образования окрашенных соединений.
5. Константы равновесия реакций различных типов.
6. Активность. Расчет активности электролитов.
7. Закон ионной силы. Предельный закон Дебая-Хюккеля.
8. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Условные константы.
9. Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесия в системах кислота-сопряжённое основание.
10. Константы кислотности и основности.
11. Расчет рН кислот и основание: сильных, слабых, средней силы. Расчет рН электролитов с учетом диссоциации воды.
12. Буферные растворы и их свойства. Буферная ёмкость. Расчет рН буферных растворов. Роль буферных растворов в процессах жизнедеятельности.
13. Теория кислот и оснований Льюиса. Мягкие и жёсткие кислоты и основания.
14. Константа равновесия, её связь со значениями окислительно-восстановительных потенциалов.
15. Направление реакций окисления-восстановления.
16. Комплексные соединения и их характеристики.
17. Ступенчатые (последовательные) и общие константы устойчивости.
18. Использование комплексных соединений для обнаружения, маскирования, разделения и концентрирования.
19. Сущность гравиметрического анализа и границы его применения.
20. Прямые и косвенные методы определения.
21. Важнейшие неорганические и органические осадители.
22. Условия образования и растворения осадков.
23. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ.
24. Влияние природы растворителя и температуры на растворимость.
25. Условия образования и растворения осадков.

26. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ.
27. Разделение и концентрирование осаждением и соосаждением.
28. Реагенты: групповые, избирательные, специфичные.
29. Осаждение как метод концентрирования.
30. Кислотно – основное титрование.
31. Способы выражения концентраций в растворах в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента.
32. Молярная концентрация. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты.
33. Виды кривых титрования (S-образные, линейные). Скачок титрования. Точка стехиометричности (эквивалентности) и конечная точка титрования.
34. Окислительно – восстановительное титрование.
35. Комплексонометрическое титрование
36. Потенциометрия. Уравнение Нерста и его аналитическое значение. Индикаторные электроды и электроды сравнения в потенциометрии и их классификация.
37. Прямая потенциометрия. Виды и причины отклонений функционирования ионоселективных электродов.
38. Вольтамперометрия. Полярография как одна из разновидностей вольтамперометрии. Схема полярографической установки.
39. Кондуктометрический анализ. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.
40. Оптические методы анализа. Эмиссия и абсорбция электромагнитного излучения веществом и классификация оптических методов анализа. Спектры атомов. Основные и возбужденные электронные состояния атомов.
41. Законы поглощения электромагнитного излучения и способы их выражения. Аналитическое применение закона Бугера – Ламберта – Бера. Величины, характеризующие излучение.
42. Атомно-эмиссионный анализ. Источники атомизации и возбуждения. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения. Количественная зависимость между интенсивностью спектральных линий и концентрацией. Метод эмиссионной спектрометрии пламени.
43. Атомно-абсорбционный анализ. Основы метода, способы получения поглощающего слоя атомов.
44. Хроматография. Принципы метода. Классификация хроматографических методов анализа. Газовая хроматография. Устройство газохроматографической установки и принцип ее действия.

**Расчетные задачи:**

1. расчет активности ионов (ионной силы и коэффициентов активности)

2. расчет pH растворов различных электролитов (сильная кислота, слабая кислота, сильное основание, слабое основание, слабое основание в присутствии соли, слабая кислота в присутствии соли).
3. Задачи по теме «Произведение растворимости. Растворимость».
4. Задачи по теме «Комплексные соединения»
5. Составление полуреакций окислительно-восстановительных процессов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

### 3.2 Критерии оценок по дисциплине

#### **10 баллов - десять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **9 баллов - девять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **8 баллов - восемь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**7 баллов - семь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**6 баллов - шесть:**

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**5 баллов - пять:**

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:**

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

**3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:**

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:**

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:**

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

### 3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине

#### Категория Аналитическая химическая реакция (выбор)

::001:: Аналитическая химическая реакция - это реакция, сопровождающаяся изменением окраски раствора определенным аналитическим эффектом за счет образования продукта реакции, обладающего специфическими свойствами растворением осадка образованием осадка

::002:: Микрориссталлоскопическая реакция сопровождается образованием кристаллов характерной формы кристаллического осадка мелкокристаллического осадка окрашенных кристаллов

::003:: Селективность аналитической реакции можно повысить добавлением щелочи применяя химически чистые реактивы варьируя рН раствора маскируя мешающие ионы

::004:: Специфические аналитические реакции - это реакции идущие до конца с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество с помощью которых можно обнаружить все вещества в данных условиях комплексообразования осаждения

::005:: Аналитическими сигналами в качественном анализе являются изменение окраски раствора образование осадка точка эквивалентности исчезновение окраски раствора

::006:: При работе с пробой объемом 0,01 - 0,1 см<sup>3</sup> и массой 0,001 - 0,01 г используют макрометод ультрамикрометод микрометод полумикрометод



::007:: Требования к качественной аналитической химической реакции  
наличие аналитического эффекта  
полнота протекания  
чувствительность  
избирательность

::008:: Повысить чувствительность аналитической химической реакции можно  
уменьшив концентрацию реагентов  
увеличив концентрации реагентов  
применяя аналитическое концентрирование  
маскированием посторонних ионов

::009:: Для понижения предела обнаружения используют  
разбавление растворов  
каталитические реакции  
реакции на носителях  
абсолютное концентрирование

::010:: Аналитическую химическую реакцию можно сделать избирательной путем  
уменьшения концентрации реагентов  
применения маскирующих агентов  
относительного концентрирования  
экстракции

### **Категория «Гравиметрия. Весовой анализ»**

::001:: При добавлении в раствор одноименных ионов растворимость малорастворимого соединения:

- а) увеличивается
- б) практически не изменяется
- в) изменяется различным образом в зависимости от природы малорастворимого осадка
- г) изменяется различным образом в зависимости количества добавляемых ионов

::002:: При увеличении рН раствора растворимость малорастворимых гидроксидов металлов:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы металла

::003:: При введении в раствор веществ, образующих устойчивые комплексные соединения с одним из ионов осадка, растворимость осадка:

- а) увеличивается
- б) уменьшается
- в) не изменяется
- г) изменяется различным образом в зависимости от природы вводимого вещества

::004:: Критерии выбора осадителя для гравиметрического анализа:

- а) растворимость осадка должна быть наименьшей
- б) растворимость осадка должна быть наибольшей
- в) реакция осаждения должна быть селективной
- г) в результате осаждения должен образовываться окрашенный осадок

::005:: Кристаллические осадки получают, если осаждение вести из:

- а) концентрированного раствора анализируемого вещества разбавленным раствором осадителя
- б) разбавленного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя
- в) горячего разбавленного раствора анализируемого вещества горячим разбавленным раствором осадителя
- г) концентрированного раствора анализируемого вещества концентрированным раствором осадителя

::006:: Наименьшая растворимость веществ ( $K_S$ - произведение растворимости):

- а)  $\text{AgCl}$              $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- б)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$          $K_S = 1,9 \cdot 10^{-9}$
- в)  $\text{BaSO}_4$             $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$
- г)  $\text{CaCO}_3$             $K_S = 4,8 \cdot 10^{-9}$

::007:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наибольшие потери за счет его растворимости будут в случае ( $K_S$ - произведение растворимости)

- а)  $\text{PbSO}_4$ ;  $K_S = 1,6 \cdot 10^{-8}$
- б)  $\text{PbCl}_2$ ;  $K_S = 1,6 \cdot 10^{-5}$
- в)  $\text{PbCrO}_4$ ;  $K_S = 1,8 \cdot 10^{-14}$
- г)  $\text{PbS}$ ;  $K_S = 2,5 \cdot 10^{-27}$

::008:: При промывании осадков одинаковыми объемами дистиллированной воды наименьшие потери за счет его растворимости будут в случае ( $K_S$ - произведение растворимости)

а)  $\text{AgCl}$ ;  $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$

б)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;  $K_S = 2,3 \cdot 10^{-9}$

в)  $\text{BaSO}_4$ ;  $K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$

г)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $K_S = 6,3 \cdot 10^{-38}$

::009:: Соответствие между видом формы осаждения вещества и условиями получения осадка:

### Форма осаждения

### Условия осаждения

1. Кристаллический осадок

а) Действие разбавленным горячим раствором осадителя на концентрированный горячий раствор анализируемого вещества

б) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества

2. Аморфный осадок

в) Действие горячим разбавленным раствором осадителя на горячий разбавленный раствор анализируемого вещества

г) Действие горячим концентрированным раствором осадителя на горячий концентрированный раствор анализируемого вещества

::010:: Гравиметрическая форма должна удовлетворять следующим требованиям:

а) иметь точный постоянный стехиометрический состав

б) иметь интенсивную окраску

в) иметь возможно большую молекулярную массу

г) иметь возможно меньшую молекулярную массу

#### 4 Вспомогательный раздел

##### 4.1 Учебная программа дисциплины

#### Учебная программа дисциплины

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе  
ГГУ им. Ф. Скорины

И.В. Семченко

Регистрационный №УД-\_\_\_\_\_ /р.

### ХИМИЯ

Учебная программа по дисциплине государственного компонента  
для специальности

1– 31 01 01 02 «Биология» (научно – педагогическая деятельность)

Факультет биологический  
Кафедра химии  
Курсы 1,2/1-3  
Семестр (семестры) 1-3/1-5

Лекции 144/32 час.

Экзамен 1,2/2,3

Практические (семинарские  
занятия) - \_\_\_ час.

Зачет 3/5

Лабораторные  
занятия 144/36 час.

Курсовой проект,  
работа -

Всего аудиторных часов  
по дисциплине 288/68 час.

Форма получения  
высшего образования  
дневная/заочная

Всего часов  
по дисциплине 588 час.

Составили: Хаданович А.В к.х.н., доцент; Свириденко В.Г., к.х.н

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Химия относится к блоку фундаментальных научных дисциплин для биологических специальностей университета. Ее изучение должно создать фундамент для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. Поэтому в данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, создано представление об основных классах органических неорганических соединений и их химических свойствах.

Целью курса является освоение студентами тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении молекул (неорганических и органических) и механизмах химических (биохимических) процессов.

Задачами дисциплины являются:

- ознакомление с внутренней логикой химической науки о строении вещества и природы химической связи, а также закономерностях протекания различных химических процессов;

- изучение основных классов неорганических и органических соединений; формирование представлений о связи реакционной способности молекул с их строением;

- изучение закономерностей взаимодействия различных органических и неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формирование представлений об экологических проблемах, связанных с использованием органических веществ;

- овладение техникой выполнения химического эксперимента, методами идентификации веществ, методиками приготовления растворов, химическим анализом;

- анализ взаимодействия различных веществ с окружающей средой их физическое и фармакологическое действие, биологическая роль;

- формирование умения и навыков проведения химического исследовательского эксперимента.

Выпускник должен

знать:

- основные понятия, законы и теории химии;

- классификацию, номенклатуру, химическое строение, методы

получения, свойства важнейших классов химических веществ;

- строение атома и природу химической связи и межмолекулярного взаимодействия в веществе;
- основные механизмы химических реакций;
- основы химической кинетики и термодинамики;
- биологическую роль химических соединений.

уметь:

- применять изученные законы и понятия при характеристике составов, строения и свойств веществ, химических реакций, способов получения веществ и их практического использования;

- изображать строение типичных представителей классов органических соединений по названию и называть их по структурным формулам на основе знания принципов номенклатуры и изомерии;

- выделять в молекуле реакционные центры, прогнозировать поведение органического соединения в конкретных условиях, исходя из его структуры и знания типичной реакционной способности функциональных групп.

владеть:

- основными методами химической идентификации органических и неорганических веществ; основными приемами работы в лаборатории;

Дисциплина государственного компонента «Химия» изучается студентами 1-3 курсов специальности 1– 31 01 01 - 02 «Биология» (научно – педагогическая деятельность). Общее количество часов – 588; аудиторных часов – 288/68; из них 144/32 часов лекционных и 144/36 часов лабораторных занятий. Форма отчётности — два экзамена и зачет.

## **СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **Раздел 1 Методологические аспекты**

#### *Тема 1.1 Метрологические основы химического анализа*

Аналитический сигнал и помехи. Систематические и случайные погрешности анализа. Правильность и воспроизводимость результатов анализа, предел обнаружения и коэффициент чувствительности, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных ошибок. Среднее, дисперсия, стандартное отклонение.

#### *Тема 1.2 Методы пробоподготовки основных объектов анализа*

Представительность пробы, проба и объект анализа, проба и метод анализа. Объекты окружающей среды: воздух, природные воды (поверхностные, подземные), атмосферные осадки, почва, донные отложения. Характерные особенности и задачи их анализа. Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области. Санитарно – гигиенический контроль. Производственный анализ. Анализ технологических растворов, сточных вод.

### **Раздел 2 Основные методы**

### *Тема 2.1 Методы обнаружения и идентификации*

Задачи и методы обнаружения и идентификации. Аналитические реакции, их чувствительность, специфичность. Дробный и систематический анализ. Обнаружение на основе образования окрашенных соединений. Капельный анализ. Анализ растиранием порошков. Экспрессный качественный анализ в заводских и полевых условиях.

### *Тема 2.2 Кисотно – основное равновесие*

Теории кислот и оснований: Льюиса, сольвосистем, Бренстеда-Лоури. Понятие кислоты, основания, амфолита, сопряжённой кислотно-основной пары с позиций теории Бренстеда-Лоури. Кислотные и основные свойства растворителей. Автопротолиз амфипротных растворителей. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя.

Вычисление рН в водных растворах кислот, оснований, солей. Буферные растворы. Вычисление рН и ёмкости буферных растворов. Биологические важные буферные растворы.

### **Тема 2.3 Равновесие с участием реакций окисления и восстановления**

Уравнение Нернста. Понятие о стандартном и реальном потенциале. Константа равновесия, её связь со значениями окислительно-восстановительных потенциалов. Влияние соотношения концентраций окислённой и восстановленной форм, комплексообразования, концентрации ионов водорода, образования малорастворимых соединений на величину окислительно-восстановительного потенциала. Направление реакций окисления-восстановления.

Индукцированные (цепные и сопряжённые) реакции. Понятие об акторе, индукторе, акцепторе. Фактор индукции. Каталитические реакции. Автокатализ.

Роль окислительно-восстановительных процессов в биологических системах.

### **Тема 2.4 Равновесие с участием реакций комплексообразования**

Комплексные соединения и их характеристики. Ступенчатые (последовательные) и общие константы устойчивости. Влияние комплексообразования на растворимость осадков, кислотно-основное равновесие, окислительно-восстановительный потенциал, стабилизацию неустойчивых степеней окисления элементов. Использование комплексных соединений для обнаружения, маскирования, разделения и концентрирования.

### **Тема 2.5 Методы количественного анализа**

Сущность гравиметрического анализа и границы его применения. Разновидности гравиметрического анализа: метод осаждения, метод отгонки, метод выделения, термогравиметрия. Прямые и косвенные методы определения. Погрешности в гравиметрическом анализе. Важнейшие неорганические и органические осадители. Требования к гравиметрической форме. Аналитические весы. Условия получения кристаллических осадков. Гомогенное осаждение, соосаждение и последующее осаждение. Виды соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм и др. Старение осадка. Причины загрязнения осадка.

### **Тема 2.6 Равновесие осадок – раствор**

Растворимость осадков. Взаимосвязь между растворимостью, константой растворимости. Условия образования и растворения осадков. Количественное осаждение осадков. Факторы, определяющие растворимость неорганических и органических веществ. Зависимость растворимости ионных соединений от концентраций общих и посторонних ионов, pH, присутствия комплексообразующих реагентов, окислителей, восстановителей. Влияние природы растворителя и температуры на растворимость. Практическое значение процессов осаждения-растворения, их роль в анализе.

### **Тема 2.7 Методы разделения и концентрирования**

Разделение и концентрирование осаждением и соосаждением. Реагенты – осадители общего назначения: гидроксиды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, галогениды, сульфаты, хроматы, оксалаты и др. Реагенты: групповые, избирательные, специфичные. Разделение катионов на группы сульфидным, кислотным – щелочным и аммиачно – фосфатным методами. Групповые реагенты анионов. Осаждение как метод концентрирования. Концентрирование методом соосаждения (неорганические и органические осадители).

### **Тема 2.8 Титриметрические методы анализа**

Сущность титриметрического анализа, классификация методов. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Определение неорганических и органических соединений. Виды титриметрических определений: прямое и обратное титрование по замещению.

Кислотно – основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние концентраций кислот или оснований, температуры, величины констант кислотности или основности на характер кривых титрования. Индикаторы кислотно – основного титрования. Окислительно –



восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Влияние на точность титрования адсорбции, комплексообразования, концентрации ионов водорода, ионной силы. Индикаторы. Погрешности титрования.

### **Тема 2.9 Физико-химические методы анализа**

Различия между химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Особенности и преимущества инструментальных методов анализа. Классификация инструментальных методов анализа. Значение инструментальных методов в отраслевом анализе. Аналитический сигнал, его получение и измерение. Составляющие аналитического сигнала (значимые, мешающие и шумовые сигналы). Аналитический сигнал фона, холостая проба. Зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией определяемого компонента (уравнение связи). Приёмы определения неизвестной концентрации компонента в инструментальных методах анализа: методы градуировочного графика, стандартов, добавок и инструментальное титрование. Сущность и условия применимости каждого приёма. Метрологические характеристики инструментальных методов анализа.

### **Тема 2.10 Классификация основных физико-химические методов анализа**

Классификация электрохимических методов анализа. Значение электрохимических методов в отраслевом анализе. Классификация спектроскопических и других оптических методов анализа в зависимости от спектрального диапазона, в котором измеряют величину аналитического сигнала, и в зависимости от явлений, которые происходят при взаимодействии света с веществом. Значение спектроскопических и других оптических методов в отраслевом анализе. Сущность, задачи и основные количественные характеристики методов разделения и концентрирования. Константа и коэффициент распределения, степень извлечения. Классификация методов разделения и концентрирования. Значение методов разделения и концентрирования в отраслевом анализе.

### **Тема 2.11 Кондуктометрические и потенциометрические методы анализа**

Сущность и классификация кондуктометрических и потенциометрических методов анализа: прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Аналитические возможности и метрологические характеристики методов. Удельная электрическая проводимость как аналитический сигнал, факторы, влияющие на величину сигнала. Эквивалентная электрическая проводимость, факторы, влияющие на её величину. Подвижность ионов, уравнение Кольрауша. Кондуктометрическая ячейка и измерительные приборы. Современные кондуктометры и кондуктометрические датчики. Прямая кондуктометрия титрование. Измерение аналитического сигнала. Индикаторные электроды и электроды сравнения, требования к ним. Современные иономеры, рН-метры, милливольтметры. Современные электродные системы (потенциометрические

датчики, комбинированные электроды). Классификация электродов в зависимости от принципа работы: электронообменные (металлические) и ионообменные (мембранные, ионоселективные) электроды, уравнения Нернста для них. Ионметрия. Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование.

### **Тема 2.12 Вольтамперометрические методы анализа**

Сущность и классификация вольтамперометрических методов анализа. Аналитические возможности и метрологические характеристики методов. Электролитическая ячейка и измерительные приборы. Поляризация электродов, требования к электродам. Жидкие и твёрдые рабочие электроды, понятие о современных видах рабочих электродов (вращающиеся дисковые, модифицированные, ртутно-графитовые электроды *in situ* и др.). Современные приборы для вольтамперометрического анализа - полярографы, вольтамперометрические анализаторы. Вольтамперная зависимость (полярограмма, полярографическая волна). Остаточный, диффузионный и предельный диффузионный токи. Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации. Основные характеристики волны - потенциал полуволны и высота волны, их использование для целей качественного и количественного анализа. Уравнение Гейровского, его применение в анализе. Условия получения волны. Миграционный и конвекционный токи, их подавление. Приёмы нахождения неизвестной концентрации в вольтамперометрии. Амперометрическое титрование. Инверсионная вольтамперометрия. Применение вольтамперометрических методов анализа для решения научных и производственных задач отрасли.

### **Тема 2.13 Атомная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях**

Теоретические основы метода. Законы испускания и поглощения электромагнитного излучения атомами. Способы атомизации пробы и возбуждения атомов. Эмиссионная фотометрия пламени. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Фотоколориметрия и спектрофотометрия.

### **Тема 2.14 Абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях**

Электронные спектры поглощения, их происхождение, получение и регистрация. Основные характеристики полос поглощения, их использование для качественного и количественного анализа. Основные величины, характеризующие светопоглощение. Закон Бугера-Ламберта-Бера, условия его применимости, причины отклонений от него. Закон аддитивности светопоглощения. Фотоколориметрия и спектрофотометрия. Приборы абсорбционной спектроскопии. Применение методов фотоколориметрии и спектрофотометрии для решения научных и производственных задач отрасли.

## 4.2 Перечень рекомендуемой литературы

### ЛИТЕРАТУРА

#### ОСНОВНАЯ

1. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР–МЕД, 2002. – 232с.
2. Мушкамбаров Н.Н. Элементы математики и физической химии для биологов. - М: ГЭОТАР - МЕД, 2001. – 178с.
3. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.; Мир, 1976. – 211с.
4. Тиноко, И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тиноко, К. Зауэр, Дж. Вэнг, Дж. Паглиси. – М.: Техносфера, 2005. – 221 с.
5. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 2-изд. – СПб.: «Лань». 2004. – 330 с.
6. Семиохин, И.А. Физическая химия: Учебник / И.А. Семиохин. – М.: МГУ, 2001. – 272 с.
7. Малинская, В.П. Физическая и коллоидная химия в вопросах и ответах: Учебное пособие. / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов. – Уфа : Башгосуниверситет, 2010. – 120 с.
8. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для ВУЗов / В.В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
9. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш.шк., 2001. – 520 с.
10. Физическая химия для биологов в задачах, вопросах и ответах / О.Н. Рыжова [и др.] ; под общ. ред. Н.Е. Кузьменко. – М.: Московск. ун-т, 2004. – 59 с.
11. Малахова, А.Я. Физическая и коллоидная химия / А. Я Малахова. – Мн.: Вышэйшая школа, 1981. – 303 с.
12. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1, 2 / под ред. Ю.А.Золотова. –М.: Высш.шк., 1999. – 845с.
13. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 2 / под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш.шк., 1996. – 383с. Кн.2. – 461с.
14. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учебник / В 2-х ч. А.В.Васильев. – М.: Высш.шк., 1989. – ч.1. – 320с., ч.2. – 384с.
15. Пилипенко, А.Т., Пятницкий, И.В. Аналитическая химия: учебник; в 2 кн./ А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1990. – 842с.
16. Мечковский, С.А. Аналитическая химия: учебник / С.А.Мечковский. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1991. – 333с.

17. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа: учеб. пособие / У.Кунце. – М.: Мир, 1997. 424с.
18. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / под общей ред. проф. Е.В. Барковского. – Мн.: Высш.шк., 1997. – 176с.
19. Свириденко, В.Г. Аналитическая химия: УМК / В.Г.Свириденко и др. – Гомель: 2004. – 278с.
20. Свириденко, В.Г. «Аналитическая химия» в 2 частях. Часть I «Качественный анализ» для студентов 1 и 2 курсов специальности 1 – 31 0101 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко, Н. И. Дроздова, А. В., Хаданович – Гомель: ГГУ, 2009. – 93 С.
21. Свириденко, В.Г. «Аналитическая химия» в 2 частях. Часть II «Количественный анализ» для студентов 1 и 2 курсов специальности 1 – 31 0101 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко, Н. И. Дроздова, А. В., Хаданович – Гомель: ГГУ, 2009. – 68 С.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

22. Зимон, А.Д. Занимательная коллоидная химии / А.Д. Зимон . –е4изд. – М. : Агар, 2002. – 168 с.
23. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия : учеб. для университетов и химико-технолог. ВУЗов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. –е 3изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
24. Кутюлин, С.А. Элементарный курс физической химии (Конспект лекций для студентов технических ВУЗов) / С.А. Кутюлин, Г.М. Писиченко. – Новосибирск : Chem. Lab. NCD., 2001. – 104 с.
25. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика / Р.Р. Салем. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 352 с.
26. Леванов, А.В. Введение в химическую кинетику / А.В. Леванов, Э.Е. Антипенко. – М.:МГУ, 2006. – 51 с.
27. Чанг, Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам/ Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 188с.
28. Пролесковский, Ю.А., Практическое пособие по курсу «Физколлоидная химия» для студентов II и IV курсов биологического факультета : учеб. пособие / Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко, В.А. Филиппова ; Гом. гос. ун-т им.– Гомель:, 1998 – 32 с.
29. Химическая термодинамика и электрохимия: практическое пособие для студентов специальности 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / Ю.А. Пролесковский [и др.] ; М-во образования РБ,

Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины.  
– 48 с.

– Гоме

30. Коллоидная химия: практическое пособие для студентов специальности 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / Ю.А. Пролесковский [и др.] ; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины.

– Гоме

– 48 с.

31. Барковский, Е.В. Аналитическая химия: учеб.пособие / Е.В.Барковский. – Мн.: Высш.шк., 2004. – 351с.

32. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии: учеб.пособие /Е.Н.Дорохова. – М: Мир, 2001. – 267с.

33. Коренман, Я.И. Задачник по аналитической химии: учеб.пособие / Я.И.Коренман. – Воронеж: Ворон. Гос. технол. акад. – 2004. – 836с.

34. Крешков, А.П. Основы аналитической химии: учебник; в 3 т. / А.П.Крешков. – М.: Химия, 2005. – 986с.

35. Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии: учеб.пособие / Л.Н.Москвин. – Л.: Химия, 1991. – 212с.

36. Доерфель, К. Статистика в аналитической химии: учеб.пособие / К.Доерфель. – М.: Мир, 1994. – 448с.