

Лекція 1.2

Хімічні методи аналізу.

План

1. Гравіметричний метод.
2. Титриметричний аналіз. Способи титрування.

1. Гравіметричний метод.

Існують методи відгонки та осадження (останній найбільш поширений). Суть метода осадження полягає у виділенні певного компонента зазвичай у вигляді малорозчинної сполуки (осаджувана форма) і зважування осаду після відділення і прокалення чи висушування (гравіметрична форма). Склад осаджуваної та гравіметричної форм може співпадати. Але може і відрізнитися.

Визначаємий йон	Осаджувана форма	Гравіметрична форма
SO_4^{2-}	BaSO_4	BaSO_4
Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}, \text{CaSO}_4$
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3

Осаджувана форма повинна відповідати ряду вимог, з котрих головною є мала розчинність ($K_s < 10^{-8}$ для бінарних сполук), та чистота та фільтруємість осаду в більшій мірі залежить від форми, в котрій він отримується в процесі осадження.

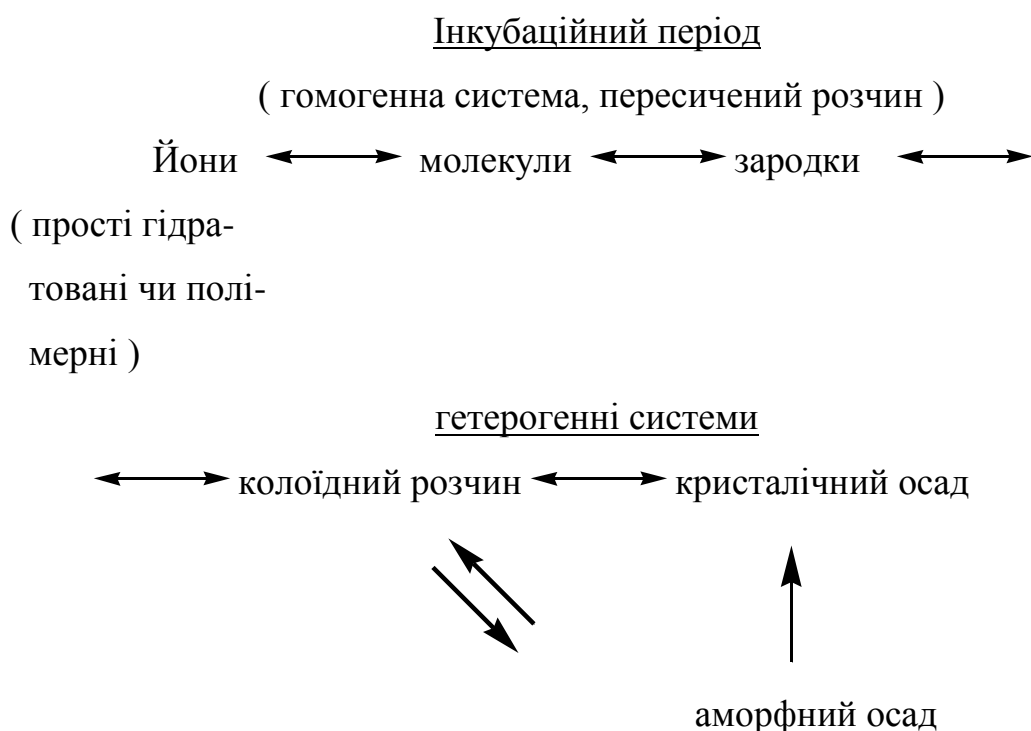
За формою осади можна розділити на кристалічні і аморфні (існують також схванокристалічні осади, структура котрих добре видна при вивченні рентгенографічними методами, але зовні вони нагадують аморфні осади). Форма осаду визначається природою сполуки та умовами його отримання. Сполуки з полярним зв'язком, що володіють порівняно високою розчинністю, виявляють схильність до утворення кристалічних осадів (BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженою розчинністю, а також схильні до гідратації, утворюють аморфні осади ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При

гравіметричних визначеннях необхідно прагнути до отримання крупнокристалічних осадів. Якщо в силу своєї природи осад може виділитися лише в аморфному вигляді, необхідно отримати його добре скоагульовану форму. З умов отримання осаду необхідно відзначити температуру, розчинність у даному середовищі S , концентрації реагуючих речовин C та швидкість перемішування. Вплив цих факторів можна пояснити за допомогою величини відносного перенасичення P :

$$P = \frac{c - S}{S} .$$

Розміри частин осаду обернено пропорційні значенню P .

Для того щоб керувати формою осаду, необхідно простежити стадії його утворення. У спрощеному вигляді схему утворення осаду можна подати наступним чином:



При осадженні можна виділити два процеси: утворення центрів кристалізації (зародків) та ріст частинок. Зародок може складатися з декількох молекул (2-9). При додаванні до нього ще однієї молекули (утворення кристалічного зародиша) відбувається перехід від гомогенної до гетерогенної системи.

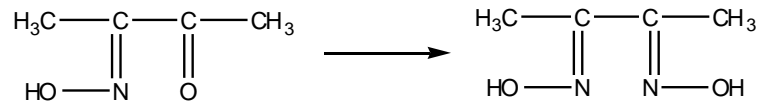
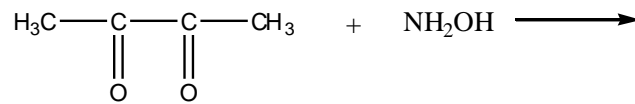


Швидкість утворення зародків збільшується зі збільшенням P експоненціальному закону, швидкість росту – лінійно (мал.6). При малому P домінує ріст частинок (тобто в кінцевому етапі осад складається з крупних частинок), при великому P домінує утворення нових центрів кристалізації

(тобто утворенні дрібнокристалічного та аморфного осадку).

Як видно, для отримання крупнокристалічних осадів необхідно зменшити концентрацію осаджуваних йонів C та збільшити розчинність сполуки в момент осадження, тобто зменшити відносне пересичення розчину. Розчинність залежить від ряду факторів (див. розділ 1); вона збільшується при підвищенні температури, підкисленні, введенні комплексантів.

Найбільш ефективним засобом отримання крупних кристалів є метод гомогенного осадження (метод виникаючих реагентів). В цьому методі осаджуючий реагент не додається безпосередньо в розчин, а поступово утворюється у ньому в результаті гомогенної хімічної реакції, швидкість котрої вимірна зі швидкістю росту кристалів. При цьому виключено появлення локального надлишку осаджувача, та відносне пересичення набагато нижче, аніж при змішуванні розчинів реагуючих речовин. Існує два шляхи гомогенного осадження: 1) поступове регулювання рН середовища; 2) поступове збільшення концентрації йонів чи молекул осаджувача (синтез його в самому розчині). Наприклад, крупні кристали диметилглюксимата нікеля можна отримати, синтезуючи диметилглюксим з діацетила та гідроксиламіна в розчині, що містить йони нікеля:

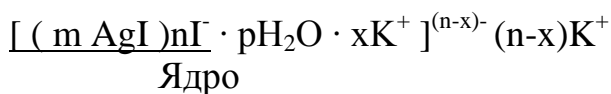


Диметилмонооксим

диметилглюксим

При утворенні аморфних осадів особливу роль відіграє стадія колоїдоутворювання (див. схему утворення осадів) , так як вони отримуються шляхом швидкої коагуляції колоїдних систем. Колоїдні системи складаються з частинок (міцел) розміром $10^{-7}-10^{-4}$.

Утворення міцели можна подати наступним чином. На поверхні зародка кристала адсорбують йони, що входять у склад осаду (за правилом адсорбції Панета – Фаянса –Гана). Зародок з первинно адсорбованим прошарком власних йонів утворює ядро, до котрого під дією електростатичних сил з розчину притягуються йони протилежного заряду в кількості, еквівалентній числу первинно адсорбованих йонів. Прошарок протийонів складається з внутрішнього компактного прошарку та розмитого дифузного прошарку радіусом r , що залежить від температури та концентрації йонів в розчині. Прошарок протийонів та первинно адсорбований прошарок утворюють первинно подвійний електричний прошарок. Ядро, компактний прошарок протийонів та молекули розчинника, адсорбовані на поверхні за рахунок дипольного моменту, складають колоїдну частину, заряд котрої визначається різницею зарядів первинного прошарку йонів та внутрішнього прошарку протийонів. Наприклад, схематично міцелу йодиду срібла, отриману у розчині, що містить надлишок йодида калію, можна подати наступним чином:



колоїдна частина

Міцела

Відштовхування колоїдних частинок однакового заряду обумовлює стійкість колоїдної системи. Адсорбування

молекули розчинника повідомляє системі додаткову стійкість внаслідок виникнення електрокінетичного потенціала на межі розділу міцного утримання прошарку молекул розчинника і усією його масою.

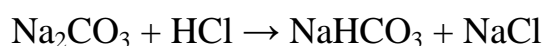
Для коагуляції колоїдної системи необхідно зруйнувати подвійний електричний прошарок (тобто зменшити радіус дифузного прошарку). Це відбувається з плином часу, при нагріванні та при додаванні електроліта. Нагрівання сприяє також видаленню адсорбованих молекул розчинника, що понижує розчинність колоїдної системи. Мінімальна концентрація електроліта, що визиває коагуляцію, називається порогом коагуляції.

Поріг коагуляції залежить від природи коагульованої системи та заряду йонів додаваного електроліта.

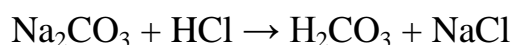
Ефективним засобом коагуляції колоїдного розчину є додавання іншого колоїдного розчину, що має частинки протилежного заряду. Наприклад швидка коагуляція колоїдного розчину кремнієвої кислоти з від'ємно зарядженими частками $[(m \text{ SiO} \cdot p \text{ H}_2\text{O}) n \text{ HSiO}_3 \cdot \text{XH}^+]^{(n-x)-}$ настає при додаванні колоїдного розчину желатину, столярного клею чи деяких амінокислот, утворюючих позитивно заряджені колоїдні частинки.

2. Титриметричний аналіз. Способи титрування.

Титриметричний аналіз заснований на тому, що речовини реагують між собою згідно своїм хімічним еквівалентам. Еквівалент – це умовна частка, рівноцінна в даній реакції одному йону водню чи одному електрону. Умовною часткою може бути атом, молекула, йон, частина молекули. Наприклад, в реакції

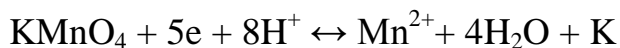


Умовною часткою є молекула Na_2CO_3 , а в реакції



Умовною часткою є $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$.

В реакції



Умовна частина $1/5 \text{ KMnO}_4$.

Число, що показує, яка доля молекули еквівалентна в даній реакції одному йону водню чи електрону, називається фактором еквівалентності (f).

Наприклад, $f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$ – для першої реакції,

$f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1/2$ - для другої реакції та $f_{\text{KMnO}_4} = 1/5$ для третьої реакції .

На практиці використовувати молекули чи йони та еквіваленти незручно, так як вони дуже малі ($\approx 10^{-24}$ г).

Використовується моль, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ умовних частин. Маса одного моля називається молярною масою. Зокрема, маса одного моль еквівалентів називається еквівалентною масою (\mathcal{E}):

$$\mathcal{E} = \text{мол.маса} \cdot f.$$

Чисельно молярна маса рівна молекулярній вазі та її можна розрахувати за таблицями атомних ваг, знаючи склад умовної частки. На відміну від молекулярної ваги молярна маса має розмірність: г/моль. Наприклад, мол. маса $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ (г/моль), мол. маса $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 53$ (г/моль) або інакше $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (f = 1) = 106$, $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

$$(f = 1/2) = 53.$$

В титриметрії використовують розчини. Концентрація розчинів виражається кількістю речовини в одиниці об'єму. За одиницю об'єму в титриметрії приймають літр (1 дм^3), на практиці використовується дольна одиниця – мілілітр. Розчин, що містить моль умовних частин у літрі, називається молярним. Наприклад, $C_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$ (одномолярний розчин HCl), $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$ (децімолярний розчин HCl), $C_{1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3} = 0,1 \text{ моль}$ (децімолярний розчин $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$). Розчин, що містить моль еквівалентів у літрі, називається нормальним. При цьому обов'язково необхідно вказувати фактор еквівалентності. Наприклад, $0,1 \text{ н Na}_2\text{CO}_3 (f = 1)$ або $0,1 \text{ н Na}_2\text{CO}_3 (f = 1/2)$, децімолярний розчин Na_2CO_3 . Якщо $f = 1$, то молярна та нормальна концентрація співпадають. Взагалі, цілком можна пояснити морлярними

концентраціями, але в силу традиції в титриметрії ще широко використовують нормальні концентрації.

Якщо дві речовини прореагували в еквівалентних кількостях, то кількість речовини 1 (n_1) дорівнює кількості речовини 2 (n_2).

Оскільки $n_1 = M_1 V_1$ та $n_2 = M_2 V_2$ (або, що також $n_1 = N_1 V_1$, та $n_2 = N_2 V_2$ з за значенням фактора еквівалентності $f_{екв}$), то $M_1 V_1 = M_2 V_2$ (або $N_1 V_1 = N_2 V_2$). Знаючи концентрацію однієї з речовин та об'єми розчинів, можна знайти невідому концентрацію, та відповідно, масу другої речовини:

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2} \quad \left(\text{або } N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2} \right) \text{ та}$$

$m = M_2 \cdot \text{молярну масу (чи } m = N \cdot \Xi \text{)}$.

Окрім молярної та нормальної концентрації, використовують титр в початковій речовині (маса визначаємої речовини, з котрою реагує 1 мл даного розчину), наприклад, $T_{HCl/CaCO_3} = 0,008$ г, це значить, що 1 мл розчину HCl реагує з 0,008 г CaCO₃.

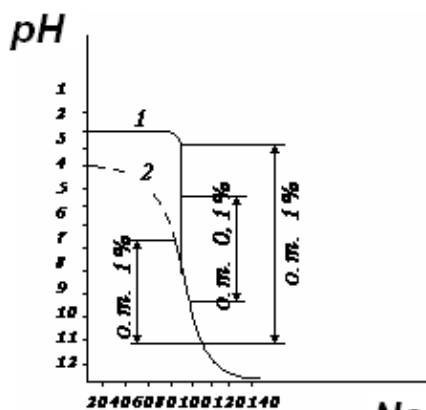
Оскільки при титруванні витрачається кількість реагента, еквівалентна кількості титруємої речовини, необхідно вміти зафіксувати закінчення реакції, тобто точку еквівалентності (т. е.). Засоби виявлення т.е. різноманітні: за допомогою індикатрів та безіндикаторні), фізико – хімічні. Для вибору метода виявлення доцільно розрахувати криву титрування. Крива титрування – це графічне зображення залежності будь-якого параметра системи, пов'язаного з концентрацією визначаємого йона (наприклад, потенціала, величини рН, електропровідності) від складу розчину у процесі титрування.

Нехай кількість титруємої речовини складає 100%, а кількість, титранта, що додали $x\%$, тоді кількість титруємого розчину та титранта дуже малі до т.е. (в %) $100 - x$, після точки еквіваленту – $x - 100$. В т. е. кількості титруємої речовини та титранту дуже малі, в будь – який момент титрування необхідно використовувати вираз констант рівноваги відповідних реакцій. При розрахунках зазвичай роблять деякі допущення, що не мають великого

впливу на кінцевий результат. Так, можливо знехтувати змінами об'єму розчину в процесі титрування.

На будь – якій кривій титрування є області плавної (до та після т. е.) та різкої (поблизу т. е.) зміни розрахованого параметра. Різка його зміна називається стрибком титрування.

Для візуального фіксування т. е. необхідно вибрати індикатор, забарвлення якого змінюється в межах стрибка титрування. Межі стрибка встановлюються в залежності від вимагаємої точності титрування. Так, якщо задати точність титрування 0,1% стрибок титрування 0,1 М Розчину HCl 0,1 М розчином NaOH лежить межах рН 4 – 10 (мал. 7), а при точності 1% - в межах 3 – 11.



Значення рН, при якому змінюється колір індикатора, називається кінцевою точкою титрування (к.т.т.), а область рН, в якій людське око помічає зміну кольору – інтервалом переходу індикатора. Неспівпадання к.т.т. і т.е. викликає індикаторну помилку титрування (п.т.)

Це систематична помилка, яку можна розрахувати або знайти графічно.