ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

“ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**О.В. Луганська**

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

Навчально-методичний посібник

для студентів ІІ курсу біологічного факультету

спеціальності “Хімія”

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол № 10 від 29.05.2023р.

Запоріжжя

2023

**УДК: 546 (076.5)**

**ББК: Г1я 73**

О.В. Луганська Аналітична хімія: Навчально-методичний посібник для студентів ІІ курсу біологічного факультету спеціальності “Хімія” – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. –107с.

Навчально-методичний посібник містить теоретичні відомості та контрольні запитання і завдання для домашньої підготовки до занять.

Призначений для студентів біологічного факультету спеціальності “Хімія” денної форми навчання.

Рецензент ***Н.І. Пономаренко***

Відповідальний за випуск ***Л.О. Омельянчик***

З М І СТ

Вступ 4

Розділ1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ 4

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ 6

Химична рівновага 6

Кислотно-основна рівновага 15

Рівновага в системі розчин-осад 24

Окисно-відновна рівновага 30

Комплексні сполуки 36

Розділ ІІ. МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ 46.

Розділ ІІІ. МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ 52

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ 53

Похибки кількісного аналізу 53

ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 56

Гравіметричний аналіз 56

Титриметричний аналіз 60

Окисно-відновна рівновага 68

Комплексні сполуки 71

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 77

Загальна характеристика спектральних методів 77

Електрохімічні методи 84

Йонометрія 85

Розділ ІV. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ. 94

Екстракція 95

Хроматографія 98

Вступ

Аналітична хімія-наука , що вивчає властивості і хімічні перетворення речовин з метою розробки методів встановлення хімічного складу матеріалів.

Аналітична хімія відіграє величезну роль в різноманітних сферах людської діяльності. Жодна з природничих наук на даному етапі не може існувити без надійних даних якісного і кількісного аналізу. Багато відкриттів у галузі біології, мікробіології, грунтознавстві були зроблені на підставі результатів визначення найрізноманітніших елементів біологічних матеріалів, грунту і т. п. Діапазон коливань вмісту визначаємих елементів, дуже великий: від декількох десятків відсотків ( наприклад, діоксиду кремнію у грунті ) до мільйонних частин відсотка ( наприклад, мікроелементів у корі головного мозку чи сироватці крові ).

Для розв’язання аналітичних задач використовуються методи, що базуються на хімічних реакціях ( хімічні методи ) або на вимірюванні фізичних параметрів, пов’язаних з властивостями визначаємої речовини ( фізико – хімічні і фізичні методи аналізу ). Перед виконанням аналізу перед дослідником постають дві задачі: визначення елементів в об’єкті та встановлення кількісного спів-відношення між елементами. Перша задача розв’язується методами якісного аналізу, друга – кількісного аналізу. Вивчення курсу аналітичної хімії проводиться послідовно: спочатку оволодівають принципами та прийомами якісного аналізу, потім – кількісного. Теоретичні основи цих розділів єдині.

Р о з д і л І. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

ОСНОВНІ ПИТАННЯ ПОДАНІ В МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВКАХ

1. Хімічна рівновага. Загальна характеристика хімічної оборотної реакції. Термодинамічний і кінетичний аспекти.

Поняття про ідеальну та реальну систему. Активність і концентрація. Рівноважна та загальна ( аналітична ) концентрація. Електростатичні та хімічні взаємодії йонів у розчинах. Йонна сила розчину. Конкуруючі побічні реакції. Умова матеріального балансу. Розподільчі діаграми.

Закон діючих мас. Термодинамічна, концентраційна (реальна) константа і умовна константа рівноваги.

2. Кислотно-лужна рівновага. Сучасні уявлення про кислотно-лужні рівноваги. Протолітична теорія Бренстеда і Лоурі. Поняття кислоти і основи. Амфоліти. Кислотно-лужні спряжені (пртолітичні) пари. Напівреакція та повна протолітична реакція. Йонізація та дисоціація. Константи кислотності та основності. Кислотно-лужні властивості розчинників. Автопротоліз. Нівелюючий та диференціюючий ефекти розчинника

3. Рівновага в системі розчин-осад. Добуток розчинності

( термодинамічне, концентраційне, умовне ). Зв'язок між добутком розчинності та розчинністю осаду. Вплив однойменного йона. Умова утворення і розчинення осадів.

4. Окисно-відновна рівновага. Напівреакції відновлення та окислення, окисно-відновна пара. Рівняння Нернста. Окисно-відновний потенціал. Стандартний водневий електрод. Напрям окисно-відновних реакцій. Константа рівноваги. Вплив різноманітних факторів на величину окисно-відновного потенціалу.

5. Комплексні сполуки. Визначення комплексної сполуки. Типи комплексної сполуки. Ступінчате утворення комплексної сполуки. Термодинамічна та кінетична стійкість комплексів, ступінчаті та загальні константи стійкості. Застосування комплексних сполук в аналізі.

6. Органічні реагенти. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними йонами. Поняття про функціонально-аналітичні групи. Хелати та внутрішньокомплексні сполуки. Теорія аналогії взаємодії йонів металів з органічними та неорганічними лігандами.

7. Швидкість хімічної реакції. Елементарні та швидкісновизначаючі стадії. Порядок та молекулярність реакції. Кінетичне рівняння. Каталітичне рівняння. Індуційне рівняння. Кінетичні методи аналізу.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ТЕОРЕТИЧНИХ

ОСНОВ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Хімічна рівновага

Теорія хімічного аналізу базується на законах хімічної рівноваги, оскільки більшість основ, що використовуються в аналізі реакціями є зворотніми. Для повного розуміння хімчної реакції необхідно знання її стехіометрії, термодинаміки та кінетики. Термодинаміка торкається напряму та глибини протікання реакції, кінетика дає уявлення про швидість реакції та про стадії, через які вона протікає.

Якщо розглядати закони хімічної рівноваги потрібно розрізняти ідеальні та реальні системи. В ідеальній системі іони та молекули не відчувають впливу зі сторони оточуючих йонів та молекул і повністю виявляють свою хімічну природу. На практиці ідеальні системи не зустрічаються. До них наближаються необмежено розчинені розчини. У реальній системі іони та молекули піддаються впливу з боку інших іонів та молекул, внаслідок чого їх поведінка відрізняється від ідеальної. В хімічних реакціях вони проявляють себе так, ніби їх концентрація менше чи більше дійсної. Щоб пояснити поведінку іонів в реальних системах, замість концентрації (с) використовують величину, що називається активністю (α). В ідеальній системі α=с, у реальній системі зазвичай α< с. Відхилення поведінки іонів від ідеальної може бути викликано електростатичними чи хімічними взаємодіями між іонами у розчині. Дія останніх зазвичай в декілька разів більше, ніж дія електростатичних сил. Тому на практиці, якщо у розчині протікають побічні реакції, приймають, що μ=0, γ=1, відповідно, [А]= αа

Вплив електростатичних взаємодій. Кожен йон піддається впливу електростатичних сил притягування і відштовхування з боку інших йонів. Внаслідок цього концентрація йонів однакового заряду поблизу окремого йона зменшується, у той час як концентрація йонів протилежого знака збільшується. Таким чином, навколо йона утворюється йонна атмосфера, що впливає на поведінку йона. Характеристикою електростатичного поля у розчині є іонна сила (μ),

що пов´язана з концентрацією йонів та їх зарядів(z) наступним співвідношенням:

n

μ = ½( C1X12 + C2X22 + … + CnXn2) = ½ ∑ CіXі2

i=1

Йонна сила визначає величину коефіцієнта активності йона γі. Виміряти величину γ індивідуального йона неможливо. Тому використовується середній крефіцієнт активності, γ ± :

γ ± = √± γ+ γ- ( для бінарного електроліта ).

Зв`язок μ та γ дуже складний і для розведених розчинів подається формулами Дебая та Хюккеля:

-lg γi = 0,5 Zi2 √ μ ( при С≤ 0,01 М. )

і більш складними співвідношеннями при С> 0,01 М.

На практиці при оцінці коефіцієнта активності використовують наступні постулати, що спрощують розрахунки:

1. Коенфіцієнти активності йонів рівного заряду незалежно від знаку та розміру приблизно рівні.
2. Розчини, що містять ненйтральні молекули, можна вважати ідеальними ( µ=0, γ=1 ).
3. Розведені розчини електролітів наближаються до ідеаль-них (μ→0, γ→1).

Тому при розрахунках γi можновикористовувати таблиці, в яких, приведені значення для одно-, двух-, трьох-, чотирьох-зарядних йонів. Незалежно від типа йона.

Коефіцієнт активності відображає відхилення реальної системи від ідеальної і пов′язує концентрацію йона та його активність:

ΑА= γА [А],

де [А] – рівноважна концентрація йона А, αА- його активність.

Вплив хімічних взаємодій. В розчинах йони можуть вступати в різноманітні реакції з іншими іонами та молекулами. У результаті таких взаємодій паралельно з головною хімічною реакцією у розчині можуть протікати побічні реакції :

А+B =C+D – головна реакція;

А+L= АL –побічна реакція.

Наприклад, у водному розчині Na2SO3, поряд з реакцією дисоціації на йони Na+ та SO32- - головна реакція, можуть протікати побічні реакції з йонами водню, що потрапляють з води:

Na2SO3→ Na+ +SO32 -– головна реакція

SO32- + Н+→ НSO3- (1)

НSO3- + Н+→Н2 SO3 (2) Побічні реакції

У результаті у розчині присутні йони SO32-, НSO3-, та Н2 SO3.

У стані рівноваги між різноманітними формами одного і того ж компонента реакції встановлюється певне співвідношення. Кон-центрація кожної проби називається рівноважною ( позначається квадратними дужками, наприклад, [А] ), а сумарна концентрація всіх форм – загальною, або аналітичною ( позначається С ). Рівноважна концентрація кожної з форм пов′язана з загальною концентрацією речовини за допомогою відповідних коефіцієнтів

[А]= αА СА,

де αА являє собою мольну долю кожної форми речовини А. Велечина зворотна, до α, називається коефіцієнтом побічної реакції. Для розрахунків рівноважниих концентрацій ( або мольних частин ) можна використовувати умови матеріального балансу. Його зміст у тому, що загальна концентрація атомів даного типу рівна сумі концентрацій його рівноважних форм.

Наприклад, у розчині Na2SO3

Сs=[ SO32-]+[ НSO3-]+[ Н2 SO3].

Рівноважна концентрація кожної з форм пов′язана з загальною концентрацією сульфіта натрія

[ SO32-]=α SO32-· С; [ НSO3-]= α НSO3--· С; [ Н2 SO3]= α Н2SO3-· С.

Для того, щоб знайти концентрацію будь-якої форми, необхідно виразити концентрації всіх форм через шукану концентрацію і константи побічних реакцій. У даному випадку константами побічних реакцій є константи дисоціації кислоти:

[ Н+][ SO32-]

К2= ———— ; - для реакції (1)

[НSO3 -]

[ Н+][НSO3-]

К2= ———— ; - для реакції (2)

[Н2SO3 -]

Звідси,якщо потрібно знайти [ SO32-], покажемо [ НSO3- ] та [ Н2 SO3] через [ SO32-] і К1 та К2:

[ Н+][ SO32-]

[ НSO3 -]= ——— та

К2

[ Н+][НSO3-] [ Н+]2 [ SO32-]

[Н2SO3 ]= ————— = —————

К1 К1·К2

Підставивши в рівняння матеріального балансу, отримаємо

[ Н+][НSO3-] [ Н+]2 [ SO32-] [ Н+] [ Н+]2

с=[SO32-]= ————— + ————— = [SO32-] ( 1+——— + ——— )

К2 К1·К2  К К1·К2

Звідси

с К1К2с

[SO32-]= ————— = —————

[ Н+] [ Н+]2 [ Н+]2 +[ Н+]К1+К1К2

1+——— + ———

К К1·К2

Аналогічним чином можна розрахувати концентрації НSO3- - йона та Н2SO3 ( зробіть це самі ).

[ Н+] К2с

[ НSO3 -]= ——————————.

[ Н+]2 +[ Н+]К1+К1К2

[ Н+] 2с

[Н2SO3 ]= ————————

[ Н+]2 +[ Н+]К1+К1К2

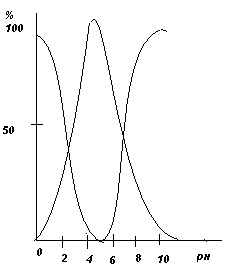
Як видно, знаменник в усіх виразах ( позначемо його F ) однаковий, що полегшує розрахунок. Враховуючи, що мольна доля дорівнює відношенню рівноважної концентрації до загальної, отримаємо

К1К2  [ Н+] К2  [ Н+]2

α SO32- = ———; α НSO3- = ———; α Н2SO3 = ———

F F F

Якщо зобразити графічно залежність мольної долі від концентрації йона, що викликає побічну реакцію ( у даному випадку - йона ванадію ), то отримаємо діаграму розподілення ( мал. 1 ), яка дозволяє отримати всі відомості про стан розчиненої речовини при будь-якій концентрації стороннього йону, що приймає участь у побічній реакції



Мал1. Діаграма розподілення рівно-

важних форм у розчині Н2SO3

Розподільні діаграми можна побудувати для розчинів, де протікають будь-які типи хімічної рівноваги. Наприклад, у розчинах комплексних сполук вони виражають залежність мольних долей всіх комплексних форм від концентрації ліганда.

Для описання кислотно-основних та окисно–відновних систем використовують також концентраційно – логарифмічні діаграми, котрі являють собою залежність логарифма рівноважної концентрації

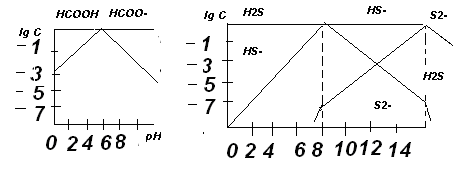
компонентів від концентрації побудованої речовини, що приймає участь у побічній реакції.

Перевагами є легкість побудови та відсутність додаткових математичних розрахунків. На відміну від розподільних діаграм у даному випадку необхідно знати рівноважну концентрацію речовини. Діаграма для розчину слабкої кислоти ( наприклад НА ) являє собою прямі лінії з тангенсами кута нахилу 0, +1, -1,що перетинаються в характеризуючій точці з координатами рН= Рк та

Іg [НА] = Іg СНА- 0,3. Таким чином для її побудови необхідно нанести характеристичну точку та провести відповідні прямі

(наприклад, для 0.1 М розчину мурашиної кислоти необхідно нанести точку з координатами рН = РкНСООН = 3,75 та Іg [ НСООН ] =

ІgСНСООН – 0,3 = - 1,3, потім провести крізь неї прямі з кутом нахилу +1, -1, пряму з нахилом 0 крізь точку ІgСНСООН = -1, 0 та з′єднують відрізки так, щоб вони перетинались в характеристичній точці ( мал. 2,а ). Для розчину кислоти Н2А необхідно нанести дві характеристичні точці ( рН = рК1 та рН = рК2 ) (мал. 2, б ).



а б

Мал. 2. концентраційно – логарифмічні діаграми:

а – 0,1 М розчину мурашиної кислоти; б – 0,1 М розчину сірководневої кислоти.

Більш детальніше з побудовою концентраційно – логарифмічних діаграм можно ознайомитися у наведеній літературі.

Методи вираження констант рівноваги реакції . Фундаментальним законом хімічної рівноваги є закон діючих мас, за яким відношення добутоку активностей продуктів реакції ( у степенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам ), до добутку активностей вихідних речовин є величина постійна при даній температурі та тиску.

Для реакції аА + вВ↔сС + dD.

асс · аDd

Кт = —————

aAa · aBb

Кт називається термодинамічною константою рівноваги. Ця велечина не залежить від концентрації компонентів реакції та сто-ронніх йонів і наводиться у довідкових таблицях для різноманітних рівноваг ( константи дисоціації кислот та основ, константи стійкості комплексів, добутку розчинності і т. п.). Кт  = f( Т,р ).

При зміні активностей концентраціями маємо вираз для концентраційних констант рівноваги; реальної при введенні рівноважних концентрацій ( Кр) та умовної при використанні загальної концентрації ( КУ).

[ С]C [D ]d  Ссс · СDd

К р = ————— та КУ = —————

[A ]A [B ]b СAa · СBb

К р зберігає постійне значення лише при постійній йонній силі К р = f.(Т, р, μ). КУ – постійна величина лише при постійній концентрації речовин, що вступили у побічні реакції з компонентами головної реакції:

КУ = f.(Т, р, μ, α).

Усі три константи пов′язані між собою через відповідні коефіццієнти:

aAa · aBb γАС · γВв αAa · αBb

КУ = К р ————— = Кт ————— · —————

асс · аDd  γСс · γDd αсс · αDd

Термодинамічна константа описує рівновагу у будь – якій системі ( ідеальній чи реальній ), але використовуючи її для

розрахунків, отримують активності, а не концентрації. На практиці потрібні реальні концентрації ( тобто кількість речовини ). В ідеальній системі активність рівна концентрації, але в реальних системах для отримання концентрації, рівноважної чи загальної,

треба зробити додатковий розрахунок з урахуванням відповідних коефіцієнтів. Метод концентраційних констант дає змогу відразу отримати велечини концентрації. Багато констант отримано експериментально і наведено у літературі. Якщо вони відсутні то їх можна розрахувати, знаючи реальні умови та занчення Кт, наведено у

довідниках. Таким чином цей метод зручний, але зовсім не обов′язковий при розрахунках.

●Дайте визначення ідеальній та реальній системам.● Що обумовлює відхилення системи від ідеальної поведінки? ● Який зв′язок активності та концентрації, іонної сили та коефіцієнта активності? ● Який зв′язок між рівноважною та загальною концентрацією. ● Які числові значення приймають γ та α? ● Сформулюйте закон діючих мас, використовуючи терміни активності, рівноважної та загальної концентрацій. ● Які фактори ( фізичні чи хімічні ) впливають більше на хімічну рівновагу?

Т и п о в і з а да ч і

З а д а ч а 1. Розрахуйте активність йонів водню в 0,010 М розчину хлоридної кислоти, в присутності 0,10 М розчину сульфата натрію.

Р о з в ′ я з о к. Обидва електроліта дисоціюють повністю, тому концентрація йонів рівна початковій концентрації речовини.

Розраховуємо йонну силу розчину:

μ =0,5 ( СН+ · ZH2+ · CCl- +Z Cl-2 · CNa+ · ZNa+ + CSO42- ·Z SO42-) = 0,5 ( 0,010 · 12 + 0,010· 12 +0,20· 12 + 0,10· 12) = 0,31.

За довідковими матеріалами знаходимо для Н+ при μ = 0,3

γ = 0,81. Відповідно

αН+ = γ · СН+ = 0,81·0,010=0,0081.

З а д а ч а 2.Розрахуйте рівноважну концентрацію гідроксид- йонів в 0,10 М розчині сульфіда амонія при рН 7,0

Р о з в ′ я з о к. Сульфід амонію дисоціює повністю, тому загальна концентрація сполуки, що містять атом сірки, рівна початковій концентрації сполуки, тобто Сs = 0,10 M.

( NH4)2S→2NH4+ + S2- - головна реакція.

В розчині йон S2- реагує з йонами водню

S2- + Н+↔ НS-

НS- + Н+↔ H2S побічні реакції

За умовою математичного балансу

Сs = [S2-] + [ НS-] + [ H2S].

Виражаємо [S2-] та [ H2S], через шукану величину [ НS-] і константи рівноваги побічних реакцій ( вони являють собою константи дисоціації H2S ).

[Н+][НS -]

К2 = ———— = 1,3 · 10-13;

[НS-]

[Н+][S2-]

К1 = ———— = 1,0 · 10-7;

[ H2S]

К2 [НS-] [Н+][НS-]

[S2-] = ———— та [ H2S] = ———— ;

[Н+] К1

К2 [НS-] [Н+][НS-] К2 [Н+]

Сs = ———— + [НS-] + ———— = [НS-] (1 + —— + —— ) =

[Н+] К1  [Н+] К1

[Н+] К1

[НS-] —————————.

[Н+] 2 + [Н+]К1 + К1 К2

0,10 · 1,0 · 10-7· 1,0 · 1,0 · 10-7

Звідси [НS-] = ———————————————————————

(1,0 · 10-7)2 + 1,0 · 10-7· 1,0 · 10-7 + · 1,0 · 10-7 · 1.8 · 10-13

= 0,050 М.

З а д а ч а 3. Розрахуйте концентраційну константу дисоціації мурашиної кислоти в присутності 0.010 М розчину NaCl

Р о з в ′ я з о к. НСООН↔ Н+ + НСОО- ,

γНСООН

К р = КТ ————

γН+ · γНСОО-

Згідно постулатам Дебая та Хюккеля, γНСООН = 1, а γН+ = γНСОО-. Знаходимо йонну силу:

μ = 0,5 ( 0,010 · 12 + 0,010 · 12 ) = 0,010

Кт

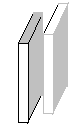
Знаходимо γН+ = γНСОО- = 0,89, відповідно Кр = ——— =

γ2

1,78 · 10-4

———— = 2,25 · 10-4.

( 0.89 )2



♦[І, с. 71-97]; [3, гл. 1, 12]; [6, с. 1871-182, 184-188]. ▼[10, с. 17-26, 30- 31, 54-55]; [ 11, с.107-114, 119-123,134-135]; [9, гл. 2].

Кислотно – основна рівновага

Історія уявлення про кислоти і основи складна. Було створено декілька концепцій, кожна з котрих мала переваги та недоліки. Най-більшу відомість отримала теорія Льюїса, теорія Ареніуса, Бренстеда та Лоурі. Омтання є в теперішній час загальноприйнятою.

За теорією Льюїса кислотою називається речовина, що може прийняти пару електронів від основи при цьому утворюється ковалентний зв′язок. Наприклад, за Льюїсом, Н+ - кислота, що прий-має пару електронів від основи NH3 з утворенням NH4+ :

Н+ + : NH3→ NH4+.

Уявлення Льюїса широко використовують в органічній хімії.

Теорія Ареніуса, котра детально вивчається у курсі загальної хімії, відіграла важливу роль у розвитку уявленнь про кислотно – основну рівновагу, а математичний апарат розрахунку концентрації йоніві водню у водних розчинах кислот, основ та солей досі використовуються у практиці аналітичної хімії. Але ця теорія має ряд недоліків, пов′язаних з нехтуванням ролі розчинника в кислотно-основній рівновазі. Так теорія не могла пояснити основних власти-востей речовини, що не містила ОН—йони, ( наприклад NH3 ), або кислотних властивостей речовин, що не містять протон ( на-приклад FeCl3 ), а також поведінку сполук у безводних розчинах.

Теорія Бренстеда та Лоурі, що усунула багато недоліків теорії Ареніуса, кислотою називається будь - яка речовина, що може

віддавати протон ( донор протона ), основою – будь - яка речовина, що може приймати протон.( акцептор протона ).

Кислоти Основи

HCl ↔ p + Cl- p + Cl-↔ HCl

NH4+ ↔ p + NH3 p + NH3↔ NH4+

H2O ↔ p + OH-  p + OH-↔ H2O

H2CO3 ↔ p + HCO3- p + HCO3-↔ H2CO3

HCO3- ↔ p + CO33- p + CO33- ↔ HCO3-

[ Al ( H2O )6]3+.↔ p + [ Al ( H2O )5 OH]2+

В загальному вигляді

НА ↔ р + А-, В + р↔ВН+

Кислота Основа Основа Кислота

Напіврекції віддачі протона Напіврекції приєднання протона

У кожній напівреакції кислота чи основа складає протолітичну ( спряжену ) пару.

Помітно, що усі речовини у розчинах можна віднести до класу кислот чи основ. Деякі речовини володіють і кислотними та основ-ними властивостями. Такі сполуки називаються амфолітами. Як

бачимо, кислотами та основами можуть бути нейтральні та заряджені частинки.

Напівреакції на практиці не можливі, так як протон дуже малий і не може існувати в виді катіона Н+, він повинен обов′язково бути пов′язаний з акцептором. Тому на практиці мають місце повні протолітичні реакції:

НА + В ↔ ВН+ + А-.

кисл.1 осн..2 кисл.2 осн.1

У часткових випадках донором чи акцептором протона може слугувати розчинник. Наприклад,

СН3СООН + Н2О ↔ СН3СОО- + Н3О+

кисл.1 осн..2 осн.1 кисл.2

СН3СОО- + Н2О ↔ СН3СООН + ОН-

осн.1 кисл.2 кисл.1 осн.2

NH4 + Н2О ↔ NH3 + Н3О+

кисл.1 осн.2 осн.1 кисл.2

NH3 + Н2О ↔ NH4 + ОН-.

осн.1 кисл.2 кисл.1 осн.2

Речовини взаємодіють з розчинником S за двома стадіями – іоніза-ції та дисоціації:

НА + S ↔ [SН+А- ] ↔ SН+ + А-

іонізація іонна пара дисоціація

Речовини з уже готовою йонною структурою відразу піддаються дисоціації ( наприклад, NaCl, NaOH ). Речовини з неполярним зв′язком спочатку піддаються йонізації ( тобто відбувається перерозподілення електронної щільності у молекулі ), а потім – дисоціації. В розчинниках з високою диелектричною проникністю йонна пара, як правило повністю дисоціює ( наприклад у воді ).

Кількісною оцінкою кислот та основ слугують константи кислотності та основності ( Ка Кв ), котрі є константами повних протолітичних реакцій, тобто добутком констант напівреакції віддачі та приєднання протона. В частинному випадку – це добуток власної константи кислоти ( або основи ) на константу основності ( чи кислотності ) розчинника. Саме ці константи наводяться у довідниках.

Користуватися цими константами, відповідно, можливо тільки для розчинника.

Традиційно в деяких підручниках константами дисоціації й називають константи незаряджених кислот та основ. У сучасних підручниках та довідниках константи кислотності та основності приведені і для заряджених і для незаряджених кислот та основ. На даний момент все більше використовують константи протонування. Ця величина, зворотня константі кислотності ( аналогічно константі стійкості комплексних сполук ). При використанні констант протонування вираз для розрахунку мольних долей набуває більш компактний вигляд.

За своєю кислотно – основною властивістю всі розчинники поділяються на протогенні ( сильні донори протонів ), протофільні

( сильні акцептори протонів ), апротонні ( нездатні до прийому чи віддачі пртонів, наприклад, бензол ), та амфіпротні ( ті що володіють амфотерними властивостями ).

Чим сильніші акцепторні властивості розчинника, тим у більшій мірі виражені кислотні властивості розчиненої у ньому кислоти. І навпаки, в розчинниках з донорними властивостями кислотні властивочті кислот пригнічені. Аналогічно, чим більш ярко виражені донорні властивості розчинника, тим більш сильним буде розчинена в ньому основа, і навпаки.

Тому у воді, розчиннику з достатньо сильно вираженими основними властивостями, такі кислоти як HCl, HNO3, HClO4 повністю віддають протони та здаються кислотами однакової сили. У рідкому аміаку, розчиннику з більш сильними основними властивостями, ніж Н2О, навіть слабкі кислоти ( наприклад, оцтова ) повністю віддають протон ( з утворенням NH4+ - йона ), зрівню-ючись за силою з HCl, HNO3, HClO4. Явище вирівнювання сили кислот в розчиннику з основними властивостями називається нівелюючим ефектом розчинника. І навпаки, в розчинниках з більш слабкими основними властивостями кислот виявляють свою індивідуальну природу і різняться за силою. Наприклад, в метилен-кетоні кислоти HCl, HNO3, HClO4 є слабкими і розміщуються за збільшенням сили наступним чином: HCl < HNO3 < HClO4. Це явище називається диференціальним ефектом розчинника.

Аналогічні судження вірні для розчинів основ.

Особливу роль відіграють амфіпротні розчинники ( НS ). В таких розчинниках протікають реакції самоіонізації або автопротоліза.

НS + НS ↔ SН2+ + S-

Йон ліонія йон ліата

Наприклад,

Н2О + Н2О ↔ Н3О+ + ОН-

NH3 + NH3 ↔ NH4+ + NH2-

Добуток концентрацій, а точніше активностей йонів ліонія та ліата є величина постійна при данній температурі, називається йонним добутком розчинностіі.

Наприклад у воді [Н3О+] [ОН-] = КН2О = 1,0 · 10-14, в рідкому аміаку

[NH4+][ NH2-] = К NH3 = 1,0 · 10-22. Концентрація йонів ліонія визначає рекцію розчина ( кислу, нейтральну, чи лужну ). Для простоти описання звичайно замість йонів ліонія використовують символ Н+. Наприклад, замість [Н3О+] та [NH4+] в наведених прикладах можно написати H+.

В амфіпротних розчинниках константи кислотності та основності спряженої пари пов'язані співвідношенням:

КНА · КА- = КНS

Відповідно, знаючи константу кислотності, можно розрахувати константу основності спряженної основи.

Наприклад, К NH3 = 1,8 · 10-5, відповідно

КН2О 1,0 · 10-14

К NH4 = ———— = ———— = 5,5 · 10-10

К NH3 1.8 · 10-5

На практиці аналітичної хімії необхідно вміти розраховувати концентрацію Н+ - йонів ( чи рН= Іg [H+] ) у водних і безводних розчинах ( точніше концентрацію йонів ліонія ). Надалі, для спрощення ми будемо використовувати символ H+, маючи на увазі, що він визначає йон ліонія.

Розглянемо декілька найбільш важливих випадків. Для уникнення ускладнення розрахунків, замінемо активності концентраціями, припускаючи, що μ → 0. При необхідності μ завжди можна врахувати ( див. вище ).

1.Розчин сильної кислоти НА. Кислота дисоціює повністю, тому [H+] = СНА ( 1 ).

2 Розчин сильної основи В. Основа дисоціює повністю, тому концентрація ліат – йона равна вихидній концентрації основи. У водних розчинах, йоном ліата є ОН-

КН2О

[ОН-] = СВ; [H+] = ———.

СВ

3. Розчин слабкоїкислоти НА. У спрощенному вигляді дисоціацію кислоти мжна уявити так :

НА ↔ Н+ + А- ;

Як видно, [H+] = [А-]; крім того, якщо ступінь дисоціації мала ( ≤ 5% ), можна припустити, що [HА] = СHА.

[H+] = √Ка · СHА

1. Розчин слабкої основи В.

В + НS ↔ ВН+ + S-.

У водному розчині

В + Н2О ↔ ВН+ + ОН-,

[ВH+][ОH-]

КВ = ————,

[В] [H2О]

[ВH+] = [ОH-]; [H2О] = соnst; [В] = СВ ( якщо ступінь дисоціації < 5%)

Звідси,

КH2О

[ОH-]=√КВСВ та [H+] = ————.

√КіСВ

5.Розчин суміші спряжених кислот та основ. При додаванні сильної кислоти чи основи чи розведенні значення рН в таких розчинах практично не змінюється. В розчині встановлюється рівновага:

НА ↔ Н+ + А-;

Н+ + А- ↔ НА;

[H+][А-] [HА]

Ка = ————, звідси [H+] = Ка = ————;

[HА] [А-]

але [HА] = СНА та [А-] = СА-, тому

СНА

[H+] = КА ————.

С А-

Те саме вірно для слабких кислот та основ.

Суміші спряжених кислот та основ називаються буферними. Вони використовуються для підтримки постійного значення рН розчинів. Буферною ємністю називається кількість молей сильної кислоти чи основи, змінююча рН буферного розчину на одиницю.

6. Розчин амфоліта. Амфоліт здатен і приєднувати і віддавати протон, таким чином встановлюється рівновага:

Н2А ↔ НА- ↔ H+ + А2-.

К1 К2

У розчині амфоліта [H+] = √К1К2.

7. Розчин багатоосновних кислот та основ. Звичайно можно знехтувати дисоціацією кислот і основ за всіма ступенями крім 1 і використовувати для розрахунку рН формули (3) та (4) .

8. Суміші кислот та основ. Якщо одна з кислот ( чи основ) набагато сильніша інших, то дисоціацією останніх нехтують. Наприк-лад, зазвичай при розрахунках невраховують внесок дисоціації розчинника, якщо сила кислот ( основ ) співставна, то для суміші з n кислот

[H+] = √К1С1 + К1С2 + ... +КnСn.

● У чому полягають переваги та недоліки теорії Ареніуса? ● Дайте визначення кислоти, основи та амфоліта за теорією Бренстеда та Лоурі. ● Чому нездійсненні на практиці напівреакції приєднання та віддачі протона? ● Наведіть приклади протогенних, протофільних, амфіпротних та апротонних розчинників. ● Напишіть реакції автопротоліза води, рідкого аміака, безводної оцтової, сірчаної, мурашиної кислот, етанола. Назвіть протони ліонія та ліата в цих системах. ● Як пов′язані константи кислотності та основності спряженої пари? Наведіть виводи формул. ● Що таке константи дисоціації кислот та основ? ● Чому величина константи дисоціації залежить від розчинника? ● Що таке гідроліз за теорією Бренстеда і Лоурі? Порівняйте з теорією Ареніуса. ● Поясніть нівелюючий та диференціюючий еффект розчинників. ● Наведіть приклади 

буферних сумішей. Чому рН буферної суміші майже не змінюється при додаванні сильної кислоти та основи?

Т и п о в і з а д а ч і

З а д а ч а 1. Розрахуйте рН 0,001 М розчина НNО3.

Р о з в′я з о к. НNО3 дисоціює повністю, тому

[H+] = СНNО3  = 0.001 М.

Розчин дуже розбавлений, тому припустимо, що

[H+] = аH+;

рН = - lg аH+ = lg [H+] = - lg 0,001 = 3,0

З а д а ч а 2. Розрахуйте рН 0,001 М розчину КОН

Р о з в′я з о к. КОН дисоціює націло, тому

[ОH-] = СКОН = 0,001 М.

За формулою ( 2 )

1· 10-14

[H+] = ———— = 1· 10-11, рН = - lg 1· 10-11 = 11,0

1· 10-3

З а д а ч а 3. Розрахуйте рН 0,001 М розчину оцтової кислоти.

Р о з в′я з о к СН3СООН ↔ СН3СОО- + Н+.

Ступінь дисоціації менше 5%, тому використовує формулу

( 3):

[H+] = √КСН3СООН · С СН3СООН = √ 1,75 · 10-5 · 1 · 10-1 = 1,3 · 10-3  М, рН=2,88.

З а д а ч а 4. Розрахуйте рН 0,1 М розчину NH4 NО3.

Р о з в′я з о к. NH4+ ↔ NH3 + H+.

КН2О 1,0 · 10-14

Кислота NH4+ - слабка ( КNH4+ = ———— = ———— = 5,5 · 10-10 ).

КNH3 1,8 · 10-5

Ступінь дисоціації мала, відповідно

[H+] = √ КNH4+ · СNH4+ = √5,5 · 10-10 · 1 · 10-1 = рН=7,53 ∙ 10-6, рН = 5,12

З а д а ч а 5. Розрахуйте рН 0,1 М розчину Н2S.

Р о з в′я з о к. Н2S дисоціює за двома ступенями, але дисоціація за другою ступінню протікає незначною мірою, тому ми нею нехтуємо. В такому разі розв'язок проводиться за формулою (3):

Н2S↔ H+ + НS-,

[H+] = √ КН2S · СН2S = √1,75 · 10-7 · 1,0 · 10-2 = 3,16 · 10-5 М, рН=4,50.

З а д а ч а 6. Розрахуйте рН 0,1 М розчину аніліну,

Р о з в′я з о к. С6Н5NH2 + Н2О ↔ С6Н5NH3+ + ОН-

Анілін – слабка основа, використовуємо формулу (4):

КН2О 1 · 10-14

[H+] = ————————— = ————————— = 1,7 · 10-9

√ КС6Н5NH2 · C С6Н5NH2 3,3 · 10-10 · 1 · 10-1

рН = 8,76

З а д а ч а 7. Розрахуйте рН 0,1 М розчину ацетата натрію.

Р о з в′я з о к СН3СОО- + Н2О ↔ СН3СООН + ОH-

КН2О 1 · 10-14

КСН3СОО- = ———— = ———— = 5,7 · 10-10

КСН3СООН 1,75 · 10-5

Основа слабка, використовуємо формулу (4):

КН2О 1 · 10-14

[H+] = ————————— = ————————— = 1,3 · 10-9 М

КСН3СОО- · С СН3СОО-  5,71 ·10-10 · 1 · 10-1

рН = 8,88

З а д а ч а 8. Розрахуйте рН 0,1 М розчину СН3СООNa в етанолі.

Р о з в′я з о к. Запишемо реакцію дисоціації СН3СОО- - йона в етанолі:

СН3СОО- + С2Н5ОН ↔ СН3СООН + С2Н5О-,

В результаті автопротоліза етанола в розчині знаходяться йони С2Н5ОН2+ і С2Н5О- ( етилоній та етилат ):

С2Н5ОН + С2Н5ОН ↔ С2Н5ОН2+ + С2Н5О-,

КС2Н5ОН = 1,0 · 10-19 ( константа автопротоліза ).

У даному випадку рН = - lg [С2Н5ОН2+ ] ( аналогічно тому, як у водних розчинах рН = - lg [Н3О+] ). Відповідно, ( при спрощеному написанні ):

КС2Н5ОН К С2Н5ОН

[H+] = ———— = —————————.

[С2Н5О-] √ КСН3СОО- · С СН3СОО-

Щоб знайти КСН3СОО- в етанолі, використаємо константу спряженої кислоти в етанолі:

КС2Н5ОН 1,0 · 10-19

КСН3СОО- = ———— = ———— = 1 · 10-8,6.

КСН3СООН 1 · 10-10,4

Звідси,

1,0 · 10-19

[H+] = ————————— = 10-13,7, рН = 13,7.

1·10-8,6 · 1 · 10-2

З а д а ч а 9. Розрахуйте рН 0,1 М розчину NH3 і 0,2 М розчину NH4 NО3.

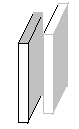
Р о з в′я з о к. NH3 – основа, NH4+ - спряжена з ним кислота, таким чином, суміш являє собою буферний розчин.

Використовуємо формулу (5):

СNH4NО3 0,2

[H+] = КNH4+ · ———— = 5,5 ·10-10 · ———— = 1,1 · 10-9 М, рН = 8,9

СNH3 0,1

♦ [1, с. 98-115, 251-262], [3, гл.3],

▼[10, с.41, 46-54,75-80]; [11, с. 126-133, 137-138]; [12]; [6, гл.2]; [9, с. 26-34, 42-48, 51-63].

Рівновага у системі розчин-осад

Процес розчинення речовини АmВn можна уявити за двома стадіями.

АmВn (тв.) ↔ АmВn( розчин )

( розчин ) (1)

АmВn ( розчин ) ↔ mА + nВ1), (2)

Якщо АmВn – сильний малорозчинний електроліт, існуванням неди-сиційованих молекул АmВn в розчині можна знехтувати.

АmВn (тв.) ↔ mА + nВ.

Константа рівноваги реакції осадження – розчинення називається добутком розчинності ( позначається Кs )2). Враховуючи, що активність твердої фази є величиною постійною, отримаємо Кs = аAm · аBn ( термодинамічний добуток розчинності ). У насиченому розчині

малорозчинного електроліта добуток активностей йонів осаду ( в ступенях рівних стехіометричним коефіцієнтам ) є величина постійна при постійних температурах і тиску ( в даному розчин-

нику ). Таким чином, КST = f ( T, p ). В довідникових таблицях наводиться КST.

Розчинність S сполуки АmВn – кількість його в певному об′ємі розчину. Розчинність ( в молях на літр ) пов′язана з КS співвідношенням:

m+ n КS

S = √──────── ,

mm · nn

В реальних умовах на рівновагу впливають електролітичні сили і хімічна взаємодія ( побічні реакції з йонами осаду ), внаслідок чого змінюється розчинність осаду.

Вплив електростатичних вазємодій. В присутності простих йонів, що створюють навколо йонів осаду йонну атмосферу ( але не вступаючих з ними у хімічні реакції ), а також при достатньо великій концентрації власних йонів ( тобто при КS > 1∙ 10-5 ) розчинність осаду змінюється. В даному випадку µ =0, γ ≠ 1 ( але α = 1 ).

КST = αAm · αBn = [A]m · γAm · [B] n ·γBn.

[A]m[B] n = КSР ( концентраційний або реальний, добуток розчинності).

КSР = f ( T, p, µ ). Добуток рівноважних концентрацій йонів малорозчинного електроліта в насиченому розчині є величина постійна при постійній температурі, тиску та іонній силі розчину.

Якщо γ <1, КSР > КST, розчинність розчину збільшується. Зміна розчинності осаду в присутності іншого електроліту називається солевим ефектом. В даному випадку

m+ n КS m+ n КST

S = √──────── = √──────── .

mm · nn mm · nn· γAm · γBn

Вплив хімічних взаємодій. В розчині можуть протікати одна чи декілька побічних реакцій з йонами осаду ( наприклад, утворення малодисоційованої сполуки, комплекса ):

AmB n ↔ mА + nB

↑↓X ↑↓ Y

AX BY

↑↓X ↑↓ Y

AX2 BY2

Іншим словами, йони А і В зв′язуються у різноманітні сполуки. Тому

СА = [A] + [AХ] + [AХ2] + ..., СВ = [В] + [ВУ] + [ВУ2] + ....

[A] [В]

В даному випадку αA = ——— ≠ 1 і αВ = ——— ≠ 1, відповідно

СА СВ

КST = [A]m ∙ [В]n ∙ γAm · γBn = САm ∙ СВn∙ γAm · γBn · αAm ∙ αВn,

САm ∙ СВn = KSУ ( умовний добуток розчинності ).

KSУ = f ( Т, р, µ, α ). Добуток загальних концентрацій йонів малорозчинної сполуки в насиченому розчині – величина постійна при постійних температурах, тиску, йонній силі розчину і постійній концентрації речовин, що вступають в побічні реакції з йонами осаду. Протікання побічних реакцій призводить до збільшення розчинності осаду:

m+ n КSY m+ n КST

S = √──────── = √──────── .

mm · nn mm · nn· γAm · γBn

Зазвичай вплив хімічних факторів в багато разів більше , ніж вплив електростатичних сил, тому при протіканні побічних реакцій часто приймають, що γ = 1.

Якщо Am Bn – слабкий електроліт, то КS виражається рівністю

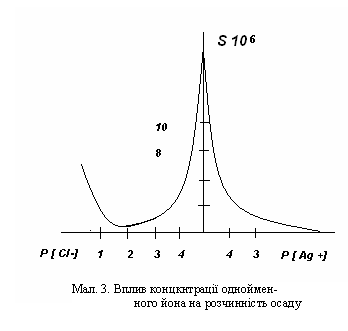
КS = αAm ∙ αВn = К0 Кдис,

де К0 Кдис – константи рівноваги ( 1 ) і ( 2 ) відповідно. В даному випадку розчинність S складається з концентрацій недисоційованих молекул та йонів. Наприклад для бінарного слабкого електроліта АВ

S = [AВ]р-р + [A] = [AВ]р-р + [В] = К0 √ КS.

Неважко побачити, що цей вираз є більш загальним добутком розчинності і перетворюєтья в наведені вище рівняння при К0 = 0, тобто для сильних електролітів.

Наслідки з правила добутку розчинності

Наслідок 1. Зміна концентрації одного з йонів осаду у насиченому розчині тягне за собою зміну концентрації іншого йона, оскільки їх добуток повинен лишатися постійним. Звідси витікає, що додавання у розчин, що знаходиться у рівновазі з осадом, однойменного йона призводить до зменшення розчинності (мал. 3). При дуже великій концентрації може наступати зворотнє явище внаслідок сольвого ефекту чи комплексоутворення йонів осаду з йонами осаджувача.

Наслідок 2

Якщо добуток концентрацій ( а точніше активностей ) йонів у розчині не дорівнює КST, то наступе або розчинення осаду ( при αАm∙αBn<KST ), або утворення осаду (αАm∙αBn>KST ).

З цього наслідку витікають можливості керування процесами осадження-розчинення. Для розчинення осаду необхідно зменшити концентрацію одного з йонів осаду. Цього можно досягти, пов′язуючи йон осаду в малодисоційовану або комплексну сполуку або змінюючи його ступінь окиснення, іншими словами, викликаючи побічну реакцію.

Наприклад, розчинити осад BaCO3 можливо, додаючи кислоту, тобто зв′язуючи йони CO32- в НCO3- та Н2CO3. При цьому константа дисоціації додаваємої кислоти повинна бути більша константи дисоціації кислот, що утворилися. В даному випадку розчинення BaCO3 може пройти в СН3СООН, так як

КСН3СООН = 1,75 ∙ 10-5 >> КН2CO3 = 4,5 ∙ 10-7 та КНCO3- 5,0 ∙ 10-11.

BaCO3 + СН3СООН → Н2CO3 + Ba(СН3СОО)2.

Розглянемо ще один приклад: розчинення SrC2O4 в HCl і СН3СООН. Запишемо рівновагу між осадом SrC2O4 і його насиченим розчином:

SrC2O4 ↔ Sr2+ + C2O42-

В присутності йонів водню протікають побічні реакції:

Н+ + C2O42- ↔ НC2O4-; К2 = 5,89 ∙ 10-5;

НC2O4- + Н+ ↔ Н2C2O4; К1 = 5,62 ∙ 10-2;

внаслідок чого рівновага реакції осадження – розчинення зсувається вправо. Які продукти реакції розчинення?

В розчині сильної кислоти (HCl) йонів водню достатньо для зв′я-зування C2O42- - йонів не тільки в НC2O4- - йон, але і у Н2C2O4. Тому реакцію розчинення запишемо так:

SrC2O4 + HCl → Н2C2O4 + SrCl2,

або у іонному вигляді

SrC2O4 + H+ → Н2C2O4 + Sr2+

В розчині СН3СООН йонів водню достатньо для утворення НC2O4—йона ( КСН3СООН. > КНC2O4-, але <КН2C2O4 ), тому реакція повинна бути записана так:

2 SrC2O4 + 2 СН3СООН → Sr(НC2O4)2 + Sr(СН3СОО)2,

або в йонній формі:

SrC2O4 + СН3СООН → НC2O4- + СН3СОО- + Sr2+.

● Наведіть приклади гетерогенних сиистем. Які з них мають найбільше значення в аналітичній хімії? ● Наведіть приклад правила добутку розчинності ( кінетичний).

● Дайте визначення КST, КSР, КSУ. Як вони пов′язані між собою? ● Виведіть зв′язок КS і розчинності. Які фактори впливають на ту чи іншу величину? ● Чому потрібно уникати великого надлишку осаджувача? ● Які причини розчинення осаду в кислотах, лугах? ● Як перевести малорозчинну сполуку в іншу? ● Напишіть реакції розчинення наступних осадів : 1) KHC4H4O6 y HCl, СН3СООН, NaOH; 2) MgNH4PO4 y HCl, СН3СООН; 3) CaCO3 y HCl, СН3СООН; 4) BaHPO4 y HCl, СН3СООН; 5)BaCrO4 y HCl; 6) Mg(OH)2 y NH4Cl ● Що таке сольовий ефект? ● Які фактори найбільше впливають на розчинність осаду?

Т и п о в і з а д а ч і

З а д а ч а 1. Розрахуйте розчинність CaCO3 у воді ( без урахування побічних реакцій ).

Р о з в′я з о к. Рівновага розчинення CaCO3 виражається наступним чином: CaCO3 ↔ Ca2+ + CO32-, відповідно m =1, n = 1:

S = √ КST = √ 4,8 ∙ 10-9 =7 ∙ 10-5 моль / л

З а д а ч а 2. Розрахуйте розчинність CaCO3 у 0,1 М КNО3.

Р о з в′я з о к. У даному випадку КNО3 створює йонну силу і варто використовувати КSР. Розрахуємо йонну силу розчину ( вкла-дом Ca2+ та CO32- в електростатичні взаємодії нехтуємо; так як їх концентрація дуже мала):

µ = ½ ( 0,1 ∙ 12 + 0,1 ∙ 12 ) = 0,1.

Знаходимо за таблицею γ двозарядних йонів ( γ = 0,33 ) та розраховуємо КSР :

КSТ 4,8 ∙ 10-9

КSР = —————— = ———— = 4,4 ∙ 10-8;

γCa2+ ∙ γCO32- ( 0,33 )2

S = √ КSР  = 2,1 ∙ 10-4 моль / л.

Розчинність CaCO3 у присутності електроліта збільшилась у три рази.

З а д а ч а 3. Розрахуйте розчинність CaCO3 при рН 5,0.

Р о з в′я з о к. Приймемо для спрощення розрахунку, що µ = 0, тобто γ = 1. Поряд з головною реакцією, протікають побічні реакції зв′язування CO32- - йонів йонами водню в НCO3- та Н2CO3:

S = √ КSУ = √ КSТ / αCO32-.

Йон Ca2+ в побічні реакції не вступає. Тому αCa2+ = 1. αCO32-., знаходимо, користуючись рівняннями матеріального балансу і константами рівноваги побічних реакцій, тобто константами дисоціації Н2CO3:

[СО32- ] К1К2

αCO32- = ———— = ————————— =

ССО32- [Н+]2 + [Н+] К1 + К1К2

4,5 ∙ 10-7 ∙ 5,0 ∙ 10-11

= —————————————————— = 2,25 ∙ 10-9.

( 1 ∙ 10-5 )2 + 1 ∙ 10-5 ∙ 4,5 ∙ 10-7 + 2,25 ∙ 10-19

Розраховуємо КSУ та S:

КSУ = 4,8 ∙ 10-9 / 2,25 ∙ 10-9 = 2,1.

S = √ КSУ = 1,5 моль / л..

З наведенного прикладу видно, що хімічний фактор ( взаємодія йона осаду з йоном водню ) впливає на розчинність осаду набагато сильніше, ніж електролітичний фактор.

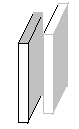
З а д а ч а 4. Розрахуйте розчинність CaCO3 у 0,1 М CaCl2.

Р о з в′я з о к. Приймемо µ = 0;

КSТ 4,8 ∙ 10-9

S = ———— = ———— = 4,8 ∙ 10-7  моль / л

[Ca2+ ] 1 ∙ 10-2

Для більш точного розрахунку можно знайти µ, γ та ввести поправку на електростатичні взаємодії.

♦ [ 1, с. 148 – 187 ]; [ 3, с. 75 – 107 ].

▼[10, с.142 - 146 ]; [8, т.1, гл. 5 ].

Окисно – відновна рвновага

Окисно – відновні реакції відбуваються з переносом електрона, тобто супроводжуються зміною ступеня окислення елемента:

ОХ1 + е ↔ Red1 –напівреакція відновлення,

Red2 – е ↔ ОХ2 – напівреакція окислення

ОХ1 та ОХ2 – окиснені форми елементів, Red1 та Red2 – відновленні форми елементів. Сукупність окисленої та відновленої форми являє собою окисно – відновну пару (ОХ1  / Red1; ОХ2 / Red2 ).

Напівреакції практично неможливі. Протікає повна реакція, що є сумою напівреакцій :

ОХ1 + Red2 ↔ Red1 + ОХ2.

Для характеристики окисно – відновних властивостей пари вико-ристовують величину окисно – відновного потенціалу ( Е ).

Експериментально визначити Е будь – якої пари неможливо, тому визначають різницю потенціалів двох пар, одну з яких можна прийняти за точку відліку. Такою парою домовились рахувати систему 2Н+ + 2е ↔ Н2 ( водневий електрод ). При αН+  = 1 та тиску

Н2 = 1 атм Е2Н+ / Н2 прийнято рахувати за 0 ( при будь – якій температурі ). Водневий електрод являє собою сосуд, наповнений розчином HCl ( 1,25 М ), в який занурений електрод з платини, вкритий малодисперсійною платиною. В сосуд пропускають газоподібний водень під тиском 1 атм.

Якщо скласти гальванічний елемент з водневого електрода, являючого будь-яку окисно – відновну пару, то ЕРС такого елемента слугує кількісною оцінкою окисно – відновної властивості пари і називається потенціалом Е.

Величина потенціалу залежить від температури й активностей окисленої та відновленої форми. Ця залежність виражається рівнянням Нернста:

RT αОх

Е = Е0 + —— lg —— ,

nF αRed

де Е – потенціал у момент рівноваги ( В );

Е0 – стандартний потенціал, тобто потенціал при αОх = αRed = 1;

R – універсальна газова стала ( 8,3144 Дж град-1 моль-1 )

F – число Фарадея ( 96493 Кл моль-1 );

Т – абсолютна температура ( К );

n – число електронів, що беруть участь у напівреакціях

Постійні величини та коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десятичних можна замінити температурним

коефіцієнтом, рівним при + 200  С 0,058. Рівняння Нернста тоді можна подати так:

0,058 αОх

Е = Е0 + —— lg ——

n αRed

Якщо в напівреакції беруть участь m йонів Н+, то

0,058 αОх

Е = Е0 +—— lg —— ∙ αН+m,

n αRed

де Е = Е0 при αН+ = 1.

Якщо окислена чи відновлена форми являють собою тверду речовину чи газ, то їх активність рівна 1.

Величини стандартних потенціалів, виміряні відносно стандартного водневого електрода, наведені у довідниках і не залежать від концентрацій реагентів та йонної сили. Чим більше Е0,

тим більшим окисником є окислена форма пари і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

Окисно – відновна реакція між двома речовинами протікає у напрямку більш слабких окислених та відновлених форм. Для визначення напрямку необхідно порівняти Е0 обох пар, що беруть

участь у реакції. Для цього необхідно написати напівреакції у формі напівреакцій відновлення та розрахувати значення Е0. Якщо

Е0 = Е10 –Е20, реакція ( 1 ) протікає зліва направо, якщо Е0 < 0 – справа наліво.

П р и к л а д. В якому напрямку протікають реакції між Fe3+ та І-

Напівреакції

Fe3+ + е ↔ Fe2+ ( Е0  = 0,77 В )

І2 + 2е ↔ 2І- ( Е0  = 0,53 В ).

Віднімаємо другу реакцію від першої і переносимо члени:

2 Fe3+ + 2І- ↔ 2Fe2+ + І2; Е0  = 0,24 В.

Відповідно, реакції протікають зліва направо, тобто з виділенням І2. до цього ж висновку ми б дійшли віднімаючи першу реакцію від другої:

2Fe2+ + І2 ↔ 2 Fe3+ + 2І-, Е0  = - 0,24 В .

Реакція протікає справа наліво, тобто з виділенням І2.

Для кількісної оцінки глубини протікання реакції слугує константа рівноваги. Для реакції ( 1 )

αОХ2 ∙ αRed1

К = ————

αОХ1 ∙ αRed2

Потенціали напівреакцій зображується рівнянням Нернста:

RT αОХ1

Е1 = Е10 + —— ln ——

nF αRed1

RT αОХ2

Е2 = Е20 + —— ln ——

nF αRed2

При рівновазі Е1 = Е2, відповідно

RT αОХ2 RT αОХ2

Е10 + —— ln —— = Е20 + —— ln ——

nF αRed2 nF αRed2

Звідси

RT αОх2 αRed1 RT

Е10 - Е20 = —— ln —— ∙ —— = —— ln К

nF αОх1 αRed2 nF

(Е10 - Е20 ) nF

ln К = ——————

RT

На величину потенціалу впливають електростатичні та хімічні фактори. Потенціал з урахуванням цих факторів ( при рівності концентрацій окисленої та відновленої форм )називається реальним

( чи формальним ) потенціалом.

Вплив електростатичних взаємодій. В даному випадку рівняння Нернста можно представити так :

RT αОх RT γОх [ Ох ] RT γОх

Е = Е0 + —— ln —— = Е0 + —— ln ———— = Е0 + —— ln —— +

nF αRed nF γRed [Red ] nF γRed

RT [ Ох ]

—— ln —— .

nF [Red ]

Сума перших двох членів являє собою реальний потенціал Е0′. Е0′ залежить від йонної сили розчину.

Вплив концентрації йонів водню. Якщо в окино – відновній реакції беруть участь йони водню ( наприклад, якщо Ох або Red являють собою кисневовмісні сполуки кислоти чи основи ), то вони

можуть впливати на напрямок реакції і константу рівноваги. В цьому випадку рівняння Нернста можно представити наступним чином:

RT αОх  RT RT αОх

Е = Е0 + —— ln —— ∙ αН+m = Е0 + —— ln αН+m +—— ln ——.

nF αRed nF nF αRed

Сума перших членів – формальний потенціал Е0′, що залежать від рН.

Вплив реакцій утворення малорозчинних сполук з окисленою та відновленою формами. Якщо у розчин ввести компонент А, що пов′язує одну з форм ( чи обидві ) в малорозчинну сполуку, то утворюється нова пара, наприклад,

Ох + А ↔ Ох А↓ - побічна реакція ;

ОхА↓ + е ↔ Red + А – нова напівреакція;

ОхА/ Red, А – нова пара.

Стандартний потенціал пари Ох А/ Red, А пов′язаний з потенціалом пари Ох А/ Red через потенціал побічної реакції ( в даному випадку це добуток розчинності Ох А ).

Кs RT αОх

αОх ∙ αА = KS та αОх = —— ; Е = Е0Ох / Red + —— ln —— = Е0Ох / Red +

αА nF αRed

RT KS RT RT 1

—— ln ——— = Е0Ох / Red + —— ln KS + —— ln ——— .

nF αА αRed nF nF αА αRed

Сума перших двох членів – стандартний потенціал пари ОхА/ Red. Так само, якщо пов′язується відновлена форма

Е0Ох / RedА = Е0Ох / Red + RT 1

———ln ———.

nF KS

Вплив комплексоутворення окисленої та відновленої форм. Якщо окислена чи відновлена форма ( або обидві відразу ) пов′язуються в комплексну сполуку з компонентом α, то утворюється нова пара, стандартний потенціал котрої пов′язаний з потенціалом париОх / Red через константу побічної реакції ( в даному випадку це константа стійкості комплекса β ) :

Ох + nα ↔ Охnα,

[ Охnα ] [ Охnα ]

β = ————— ; [ Ох ] = —————

[ Ох ] [α]n β[α]n

( для простоти приймемо, що µ = 0 ).

Рівняння Нернста можно представити так:

RT [ Ох ] RT [ Охnα ]

Е = Е0Ох / Red + —— ln —— = Е = Е0Ох / Red + —— ln ———— =

nF [ Red ] nF β[α]n[ Red ]

RT 1 RT RT 1 RT [ Охnα ]

= Е0Ох / Red + —— ln —— + —— + —— ln —— + —— ln ————.

nF β nF nF [α] n nF [ Red ]

Сума перших двох членів являє собою стандартний потенціал пари

Охnα / Red, α, а сума перших трьох членів – формальний потенціал, що залежить від концентрації ліганда α. Як видно, Е0Охnα / Redα менше, ніж Е0Ох / Red, тобто окислювальна властивість зменшується. Аналогічно, якщо пов′язується відновлена форма, окислювальна властивість пари зростає:

RT

Е0Охnα / Redα = Е0Ох / Red +—— ln β.

nF

● Дайте визначення напівреакціям окислення та відновлення і окисно – відновної пари. ● Що таке потенціал, стандартний електронний потенціал, формальний потенціал? ● Опишіть будову стандартного водневого електроду. ● Які фактори впливають на 

потенціал? ● Наведіть приклади впливу рН, утворення осаду та комплексів на напрямлення окисно – відновних реакцій.

Т и п о в і з а д а ч і

З а д а ч а 1. Розрахуйте формальний потенціал системи

AsO43-/ AsO33- при рН = 8.

Р о з в′я з о к. AsO43- + 2H+ + 2e-↔ AsO33- + H2O;

0,058 [AsO43-]

EAsO43-/AsO33- = Е0 AsO43-/AsO33- + ———— lg ———— [ H+ ]2 =

2 [AsO33-]

0,058 0,058 [AsO43-]

Е0 AsO43-/AsO33-+ ———— lg [ H+ ]2 + ———— lg————;

2 2 [AsO33-]

Е0 AsO43-/AsO33-= Е0 AsO43-/AsO33- + 0,058 lg [ H+ ] = 0,57 – 0,46 = 0,11 B.

З а д а ч а 2. Розрахуйте стандартний потенціал системи

Cu2+/CuI, якщо відомий стандартний потенціал системи Cu2+/Cu

Р о з в′я з о к. Cu2+ +- е ↔ Cu+ ( Е0 = 0,16 В );

Cu+ + I- ↔ CuI↓ ( КScuI = 1,1 ∙ 10-12 ):

1

Е0Cu2+/CuI = 0,16 + 0,058 lg ——— = 0,87 В

КScuI

З а д а ч а 3. Розрахуйте формальний потенціал системи Fe3+/ Fe2+ у двомолярному розчині фторида амонія.

Р о з в′я з о к. Fe3+ + 5F- ↔ [Fe F5-]2-. Оскільки концентрація F- велика, можна вважати, що комплекс [Fe F5-]2- домінує:

1 1

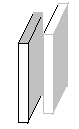
Е0′ = Е0 Fe3+ / Fe2+ + 0,058 lg —— + 0,058 lg —— =

β [F-]5

1

0,77 + 0,058 lg 1,2 ∙ 1017 + 0,058 lg—— = - 0,21В.

25



♦ [ 1, с. 293 – 301, 372 - 392]; [2, с.343 - 359]; [3, гл. 5].

▼[10, с. 239 - 250]; [11, с. 196 – 204;] [6, гл. 5].

Комплексні сполуки

Комплексні сполуки – це сполуки, що складаються з йона метала, що володіє вакантними орбіталями, і часток з неподільними парами електронів. Основними ознаками комплексної сполуки є наявність

координаційних зв′язків, збереження структури і часткова дисоціація.

Основною характеристикою центрального атома коиплекса, що називається комплексоутворювачем, є координаційне число, тобто число лігандів, що містять один донорний атом, у внутрішній сфері. Основною характеристикою координаційних груп атомів, що називаються лігандами, є дентатність, тобто число зв′язків, котрі ліганд може утворювати з центральним атомом. Дентатність виявляється числом донорних атомів у ліганді. Структура комплекса, тобто розміщення ліганда навколо комплексоутворювача, залежить від його координаційного числа. Для комплексів, центральний атом

котрих має координаційне число 2, характерна лінійна конфігурація. 4 – плоский квадрат, або тераедр, 6 – октаедр.

В розчинах йони металу сольватовані. Тобто утворюють комплекси з молекулами розчинника, що обладають донорними властивостями, у тому числі й у водному розчині – аквакомплекси. В присутності інших донорних груп відбувається послідовне заміщення молекул води:

[ М ( Н2О )n ] +α ↔ [М ( Н2О )n - 1 α ];

[М ( Н2О )n - 1 α ] +α ↔ [М ( Н2О )n - 2 α2 ] та інше.

При цьому можуть виходити однорідно- різнолігандні, моно- та поліядерні комплекси. Наприклад, [Cu ( Н2О )6 ]2+  чи [Cu ( NН3 )6 ] 2+ - моноядерні одноріднолігандні комплекси, [Cu ( Н2О )5 NН3 ] 2+ -

монядерний різнолігандний комплекс, [Fe2 (ОН)2( Н2О )8 ]4+ та

[ Сr FeО ( СН3СОО )6 ]+ - поліядерні комплекси.

Ліганди, що безпосередньо пов′язані з центральним атомом, утворюють внутрішню сферу, а ліганди, що пов′язані з комплексом

електростатичними силами, як правило, утворюють внутрішню сферу. Наприклад: [Cu( NН3 )6 ] 2+ - внутрішньосферний комплекс, [Cu(Н2О)4]SO4 – зовнішньосферний комплекс.

Варто розрізняти кінетичну і термодинамічну стійкість комплексних сполук. Кінетична стійкість визначається швидкістю обміну лігандів у внутрішній сфері. Комплекси умовно прийнято вважати лабільними, якщо обмін відбувається за час, менше 1 хвилини за t 250 С у 0,1 М розчині. При меншій швидкості обміну комплекси вважаються інертними. Наприклад,[Cu ( Н2О )6 ]2+  - лабільний, а[ Сr( Н2О )6 ]3+ - інертний. Термодинамічна стійкість визначається енергією зв′язку метала з лігандом і виражається константою рівноваги реакції комплексоутворення і називається константою стійкості. Кінетична та термодинамічна стійкість не співпадають.

В основі зображення рівноваг у розчинах комплексів лежить концепція ступінчатості комплексоутворення та дисоціації. Кожна ступінь характеризується константою рівноваги. В спрощеному вигляді процес можна показати наступним чином ( опускаючи молекули роозчинника і приймаючи µ = 0 ):

[Мα] [Мα]

М + α ↔ Мα; К1 = —————; β1 = —————;

[М][ α] [М][ α]

[Мα2] [Мα2]

Мα + α ↔ Мα2; К2 = —————; β2 = —————;

[М α][ α] [М][ α]2

[Мαn] [Мαn]

Мαn - 1 + α ↔ Мαn; К2 = —————; βn = —————.

[Мα n - 1][ α] [М][ α]n

К1, К2, ... , Кn називають ступінчатими константами стійкості, β1, β2, βn – загальні константи стійкості. Неважко побачити, що β1=К1 та βn=

К1, К2. . . , Кn. Зі збільшенням числа лігандів стійкість комплексних сполук падає. В деяких випадках цей порядок порушується, це зумовлено тим, що змінюється геометрична конфігурація комплексу.

В залежності від умов рівновагу можна описати термо-динамічними ( КТ, βТ ), концентраційними (КК, βК ) та умовними( КУ, βУ ) константами.

Знаючи константи стійкості та умови проведення реакції, можна розрахувати рівноважну концентрацію будь-якої комплексної форми чи вільного йона метала у розчині. При цьому зазвичай

γ → 1. Так як надлишок ліганда достатньо великий та розрахунок коефіцієнтів активності за формулами не дає достовірних даних,

приймають КТ = КК. В основі розрахунків лежать умови матеріального баланса.

Комплексоутворення широко використовується в аналізі:

1. Для знаходження йонів. Багато комплексних сполук перехідних елементів інтенсивного забарвлені, до того ж колір часто

специфічний для певного вида йона. Наприклад, [Fe ( SCN ) ]+ - червоного коьору, [Со ( SCN ) ]+ - синього кольору.

2. Для маскування йонів. Деякі ліганди зв′язують йони, що заважають знаходженню шуканого йона, в знебарвлені стійкі комплексні сполуки, підвищуючи тим самим вибірковість реакцій виявлення. Наприклад, фторид – йон зв′язує йони заліза ( ІІІ ) в стійкий комплекс [Fe F5]2-, що дозволяє виявити кобальт в при-сутності заліза за блакитним розчином роданідного комплекса.

3.Для розчинення осадів, що попереджують осадження та особливо для вибіркового розчинення. Зв′язування одного ( чи більше ) йонів осаду в комплекс зміщує рівновагу реакції осадження – розчинення.

Наприклад, HgS, нерозчинний у кислотах, розчиняється в присутності йодида калія внаслідок зв′язування Hg2+ у розчинний комплекс [ HgІ4 ]2-:

HgS + 4 КІ + 2HCl = K2[ HgІ4 ] + H2S + 2KCl.

4 Для зміни окисно – відновного потенціалу та стабілізації йонів в нестійких ступінях окиснення.. Вплив комплексоутворення за участі окисленої та відновленої форми на величину Е розглянуто вище. В якості приклада стабілізації нестійких йонів можна привести стабілізацію йонів Со3+ в присутності NО2- - йонів внаслідок утворення стійкого комплекса [ Со( NО2 )6 ]3-.

5. Для розділення елементів, наприклад, методами хроматографії та екстракції.



● Що таке комплексна сполука? ● Наведіть приклади внутрішньо- та зовнішньокомплексних комплексів. ● Що таке координаційне число, дентантність? Наведіть приклади моно- та поліядерних комплексів ● Сформулюйте концепцію ступінчатого комплексоутворення. ● Які фактори впливають на стійкість комплексів? Як пов′язані загальна та ступінчата константи стійкості? ● Дайте характеристику лабільних та інертних комплексів. Наведіть

приклади. ● Наведіть приклади використання комплексоутворення в аналітичній хімії.

Т и п о в і з а д а ч і

З а д а ч а 1. Розрахуйте рівноважну концентрацію йонів срібла в 0.01 М розчині AgNO3 в присутності 2 М розчину аміаку.

Р о з в′я з о к. В розчині встановлюється рівновага:

[Ag (NН3)]+

Ag+ + NН3 ↔ [Ag (NН3)]+ ; β1 = —————— = 2,09 ∙ 103

[ Ag+][ NН3 ]

[Ag (NН3)2]+

[Ag (NН3)]+ + NН3 ↔ [Ag (NН3)2]+; β2 = —————— = 1,62 ∙ 107

[ Ag+][ NН3 ]2

Складаємо рівняння метеріального балансу:

СAg = [Ag+] + [Ag (NН3)+] + [Ag (NН3)2+].

Виразимо [Ag (NН3)+] та + [Ag (NН3)2+] з відповідних констант рівноваги:

СAg = [Ag+] + β1[ Ag+][ NН3 ] + β2[ Ag+][ NН3 ]2 = [Ag+] ( 1 + β1[ NН3] +

+ β2[ NН3 ]2 ).

Звідси:

СAg 0,01

[Ag+] = ——————————— = ————————————— =

1 + β1[ NН3] + β2[ NН3 ]2 1 + 2,09 ∙ 103 + 1,62 ∙ 107 ∙ 22

=1,5 ∙ 10-4 М.

З а д а ч а 2. Розрахуйте розчинність AgІ в 1М розчині аміаку.

Р о з в′я з о к . В розчині протікає головна реакція

AgІ ↔ Ag+ + І+.

В присутності аміаку протікають конкуруючі реакції:

Ag+ + NН3 ↔ [Ag (NН3)]+;

[Ag (NН3)]+ + NН3 ↔ [Ag (NН3)2]+.

Відповідно, для розрахунку розчинності необхідно використо-вувати умовний добуток розчинності КSy.

КSТ СAg

КSy = ———, де 1/ α = ——— = 1 + β1[ NН3] + β2[ NН3 ]2.

α [Ag+]

Відповідно, СNH3 >>CAg, можна прийняти, що [NH3]= СNH3=1

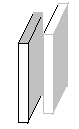
Оскільки, 1/ α = 1 + 2,09 ∙ 103 + 1,62 ∙ 107 ∙ 12 = 1,6 ∙ 107.

S =√ КSy = √ 9,98 ∙ 10-171,6 ∙ 107 = 4 ∙ 10-5 М.

З а д а ч а 3. Чи випаде AgІ при додаванні 0,1 М розчину КІ до 0,01 М розчину нітрата срібла в присутності аміака з концентрацією 2М?

Р о з в′я з о к. Для випадання осаду AgІ необхідно, щоб [Ag+]

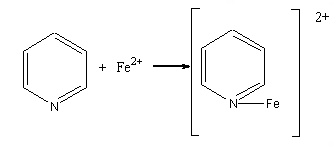
[І-] > КAgІ ∙ [Ag+] у 2 М розчині аміака складає 1,5 ∙ 10-4  М ( див. задачу 1 ). Можно прийняти, що [І-] = 0,1∙ 1,5 ∙ 10-5. Отримали величину, що більше за КS осаду, тому AgІ випадає.

♦ [ 1, с. 272 – 287, 290 - 293]; [ 3, гл. 6 ];

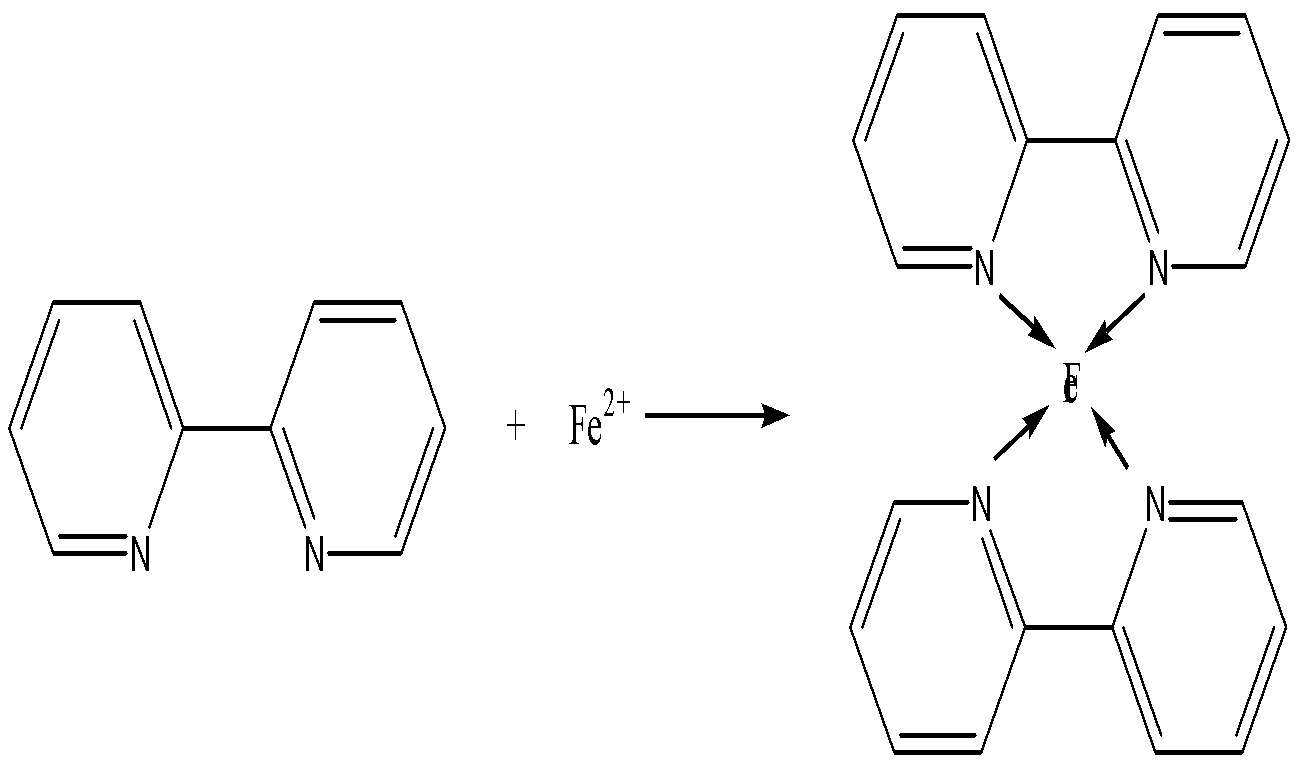
▼ [10, с. 149 -150, 250 - 254]; [11, с.175 -180];[9, гл. 5].

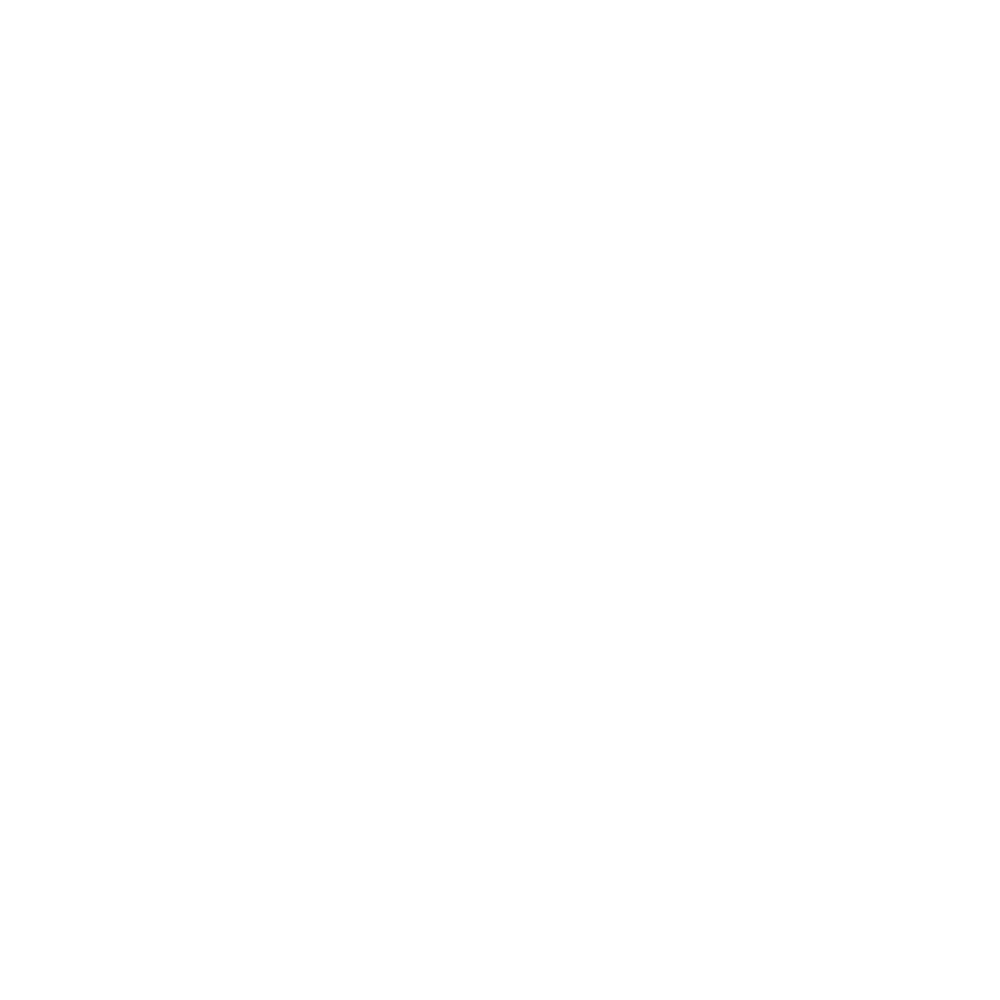
Органічні реагенти

Органічний реагент – це вуглеводневмісна сполука, що вступає з певним компонентом у хімічну реакцію з появою аналітичного сигналу. Хімічні взаємодії забезпечують групи атомів з електронодонорними властивостями, функційно – аналітичні групи. О – вміісні: карбонільна = С = О, енольна ≡С-ОН, карбоксильна –СООН; N – вмісні: аміно – NН2, іміно = NН, азо- -N = N-, нітрозо N = О, оксимна -N=О, сірковмісні: тис =C=S, сульфо SO3H та інше. Наявність функціонально – аналітичної групи не завжди призводить до аналітичного ефекту. В даному випадку органічна сполука може проявити тільки кислотно – основні властивості (наприклад, фенол С6Н5ОН – слабка кислота) або бути монодентантним лігандом ( на-приклад, піридин утворює малостійкий комплекс з Fe2+ ):



Найбільш цінними властивостями володіють реагенти, що містять не одну, а дві або більше донорних груп ( полідантні ліганди), розкладених таким чином, щоб при взаємодії з йоном металу було можливе замкнення циклу. При цьому найбільш стійкі комплекси утворюються при замкненні п′яти та шестичленних циклів (правило циклів Чугаєва). Такі сполуки називаються хелатами. Наприклад, 1,1′ - диперидил утворює з Fe2+ хелат червоного кольору з двома п′ятичленними циклами

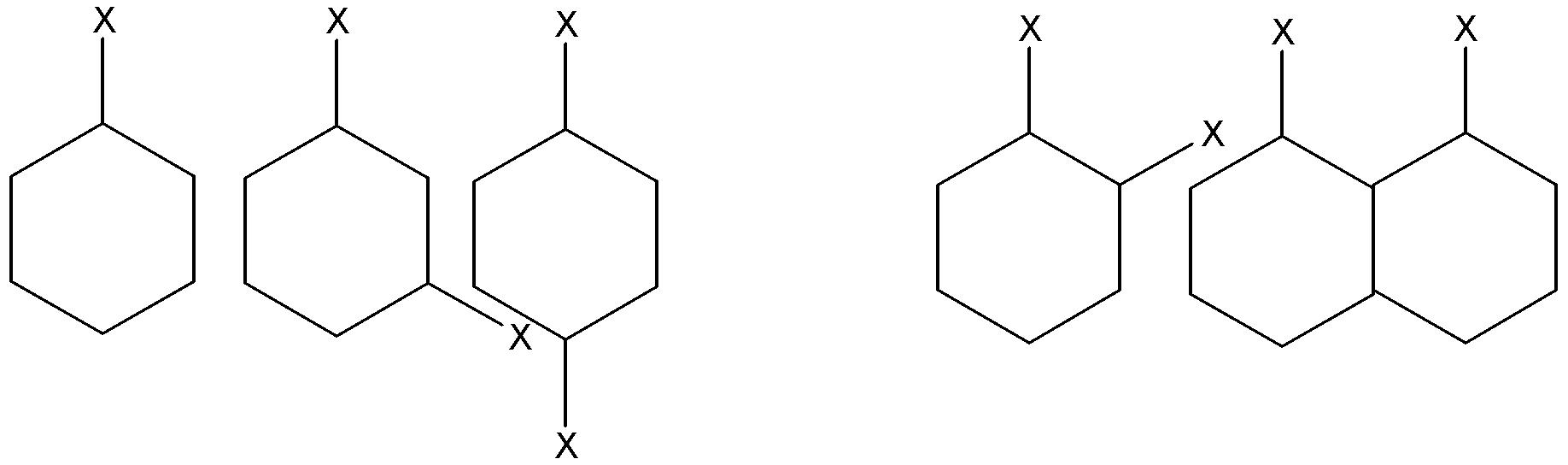




Збільшення стійкості комплексів зі збільшенням дентатності ліганда називається хелатним ефектом. Чим більше циклів умолекулі хелата, тим вище його стійкість.

В ароматичних сполуках функціонально–аналітичні групи по-

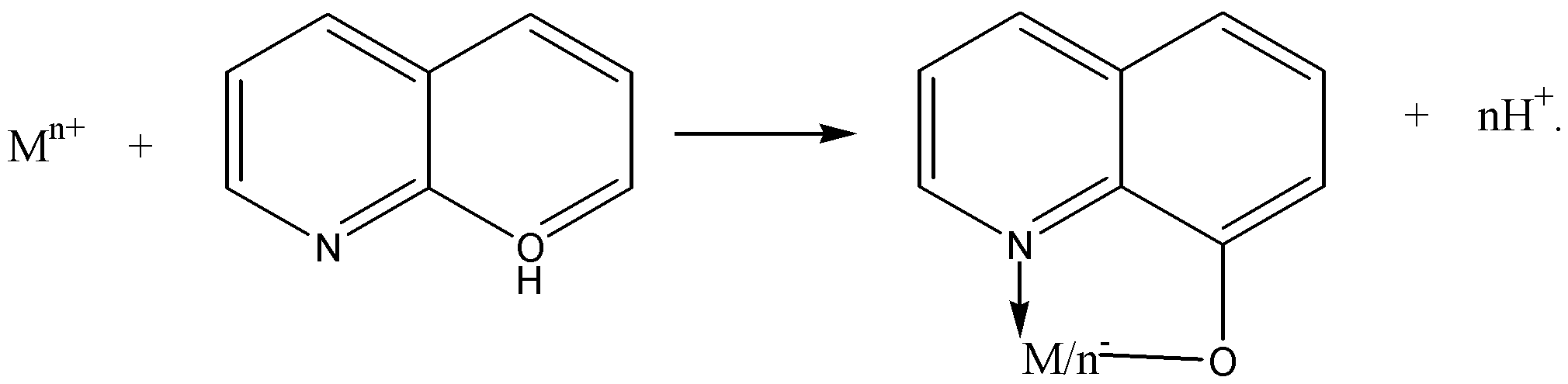
винні бути розміщені відносно один одного в орто-положенні або в пері-положенні ( в нафталінових кільцях ):



мета- пара- орто- пері-

В одній з груп в молекулі може бути гідроксильна група –ОН. При комплексоутворенні з таким реагентом йон водню заміщюється на йон метала, утворючи йонний зв′язок, а неподільна пара електронів від донорного атома передається на вакантну орбіталь металу. При

цьому у комплексі всі зв′язки вирівнюються. Такі хелати називають внутрішньокомплексними сполуками. Реакції з виділенням йонів водню особливо цінні, так як можливо керувати глибиною її протікання, регулюючи рН. Прикладом можуть слугувати оксихінолати металів:



В кислому середовищі ( рН 5-6 ), оксихінолін осаджує Аl3+, а при рН 9 осаджується менш стійкий оксихінолінат магнія.

Окрім фунціонально-аналітичних груп в молекулу органічного реагента можуть входити атоми чи групи, що не володіють донорними властивостями або ті що не беруть участь в утворенні циклу. Ці групи впливають як на властивості реагента, змінюючи

його розчинність, інтенсивність забарвлення та інші властивості, так і на властивості утворюючихся комплексів. При цьому може сильно змінитися вибірковість дії реагента. Наприклад, при введенні в молекулу оксихіноліну в положення 2 ( поряд з атомом азота ) групи СН3  отримаємо реагент, що утворює з Аl3+ розчинну сполуку.

Органічні реагенти вибірково реагують з йонами металів. Усі метали по їх відношенню можна умовно поділити на три групи. Належність до тієї чи іншої групи залежить від електронної конфігурації металу.При цьому бачимо аналогію по взаємодії металів з органічними і неорганічними лігандами.

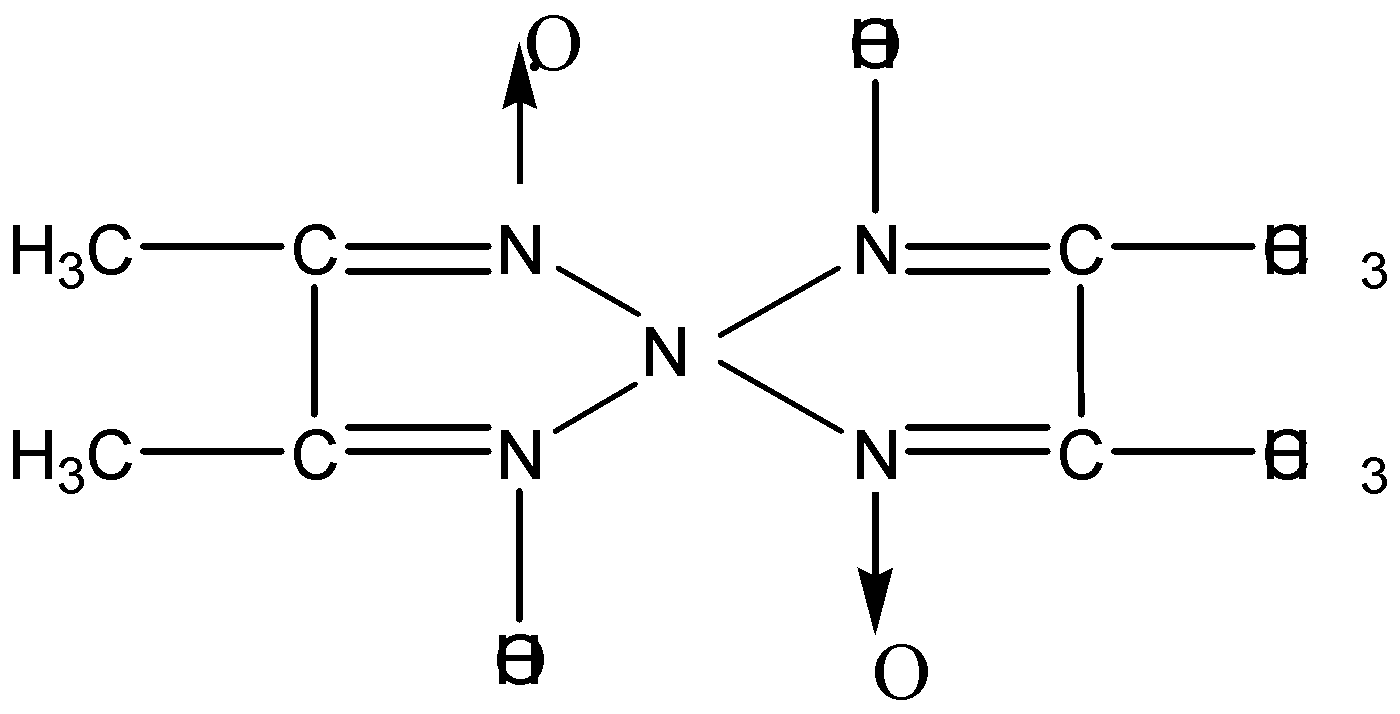
| Конфігурація атома метала | Метали | тип леганда |
| --- | --- | --- |
| Благородного газу  З частково заповненими d-орбіталями  З повністю заповненими d-орбіталями | Mg, Al, B,  Zr, Hg,Th  Fe, Co, Ni,  Ti, Cr, Mn  Ag, Hg, Pb,  Cd, Sn,, Bi | O-вмісні  N-вмісні  S-вмісні |

Так, метал з конфігурацією благородного газу реагує з О-вмісними органічними лігандами, (наприклад, Аl3+ з алізарином ) і легко гідролізуються ( тобто реагують з Н2О); метали що реагують з N-вмісними органічними реагентами ( наприклад, Ni2+ з диметилгліоксимом), утворюють стійкі аміакати з NН3; ме-тали,що утворюють міцні комплекси з S-вмісними лігандами

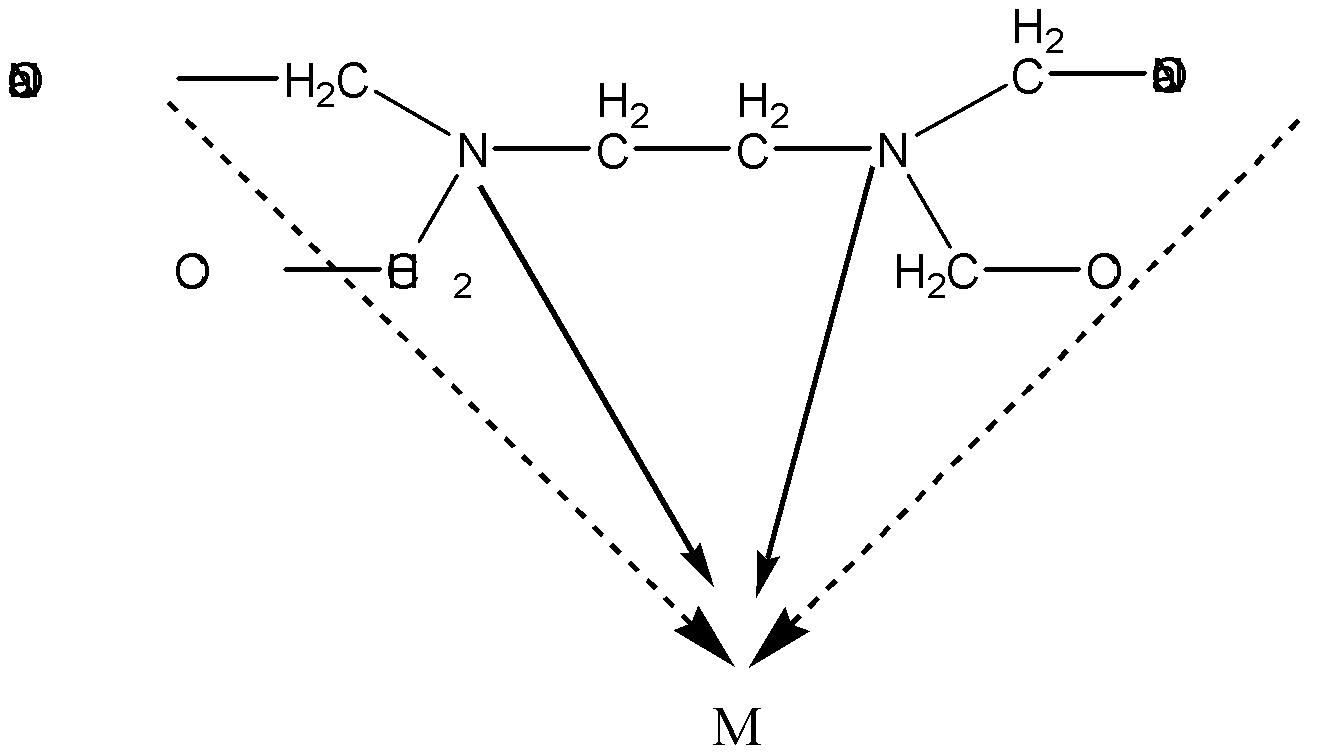
( наприклад, Hg2+  з дитизоном), дають малорозчинні сульфіди. Звичайно, межі груп не дуже чіткі та можливі виключення.

Роздивимось деякі реагенти, що знайшли широке використання в аналітичній хімії.

Диметилгліоксім. Це полідентальтний ліганд селективно реагуючий з йоном нікеля. Реакція супроводжується виділенням йонів водню, тому для отримання осаду диметилгліоксімата нікеля необхідне слабокисле середовище. Утворюється сполука, до складу котрої входять два п′ятичленних цикли. Крім того. Між атомами О та Н виникають водневі зв′язки, що призводить до утворення ще двох шестичленних циклів:



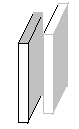
Етілендіамінтетраацетат натрія ( комплексон ІІІ ). Шестидентантний ліганд, реагуючий з багатьма катіонами з утворенням стійких комплексів. Оскільки у результаті реакції виділяються йони водню, вибірковість реакції можна підвищити, регулюючи рН розчину.



При комплексоутворенні утворюється 5 циклів, чим обумовлена висока стійкість комплекса.



● Наведіть переваги органічних реагентів. ● Як залежить тип сполуки, утвореної органічним реагентом,від числа та взаємного розміщення функціонально-аналітичних груп? ● Сформулюйте правило циклів. Яке число атомів у циклі забезпечує найбільшу стійкість комплексної сполуки? ● Що таке хелатний ефект? ● Чим обувлена вибірковість дії органічних реагентів? Вкажіть шляхи підвищення вибірковості дії органічних реагентів. ● Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення, маскування і розділення йонів.

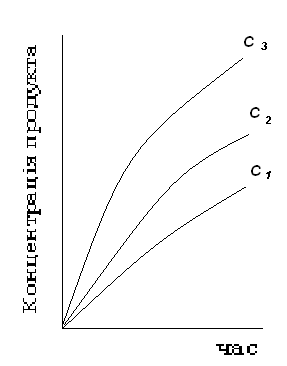


♦[ 1, с. 287-290]; [ 3, гл. 7 ].

▼[ 13, с.217-236].

Швидкість реакції

Швидкість реакції показує зміну концентрації реагуючих речовин та їх продуктів у часі ( мал.4). Зв′язок швидкості реакції та концентрації

усіх речовин виражається кінетичним рівнянням

V = Kc1n ∙ c2m...,

де К – константа швидкості.

Сума показників ступенів при концентраціях всіх компонентів нази-вається порядком реакції. Реакція може проходити в одну стадію ( елементарна стадія ), а може проходити через ряд стадій, одна з котрих, найповільніша, називається швидкість-визначальною, число часток, що беруть участь в елементарній стадії, показує молекулярність реакції. Зазвичай реакції мономолекулярні, бімолекулярні і дуже рідко тримолекулярні.

На швидкість реакції впливають температура та каталізатори. Каталізатор – речовина, що прискорює реакцію. Каталізатор збільшує швидкість, але залишається незмінним після реакції. Каталізатор прискорює швидкість-визначальну стадію, утворюючи нестійкі проміжні сполуки ( активований комплекс ). Нехай реакція

А + В ↔ продукти

протікає повільно. При введенні речовини С утворюється проміжна сполука АС, котра швидко реагує з В:

АС + В ↔ С + продукти.

Оскільки ця реакція швидка, достатньо малої кількості для прискорення. Різновидом каталітичних реакцій є ферментні реакції, в яких роль каталізатора виконує фермент ( Е ). Наприклад, розклад сечовини

( NH2 )2CO2 + H2O ↔ 2 NH3 + CO2

Протікає при 370С вкрай повільно ( t1/2 ≈ 105 лет ). В присутності фермента уреази реакція прискорюється. Дія ферментів дуже

вибіркова ( так, в організмі з багатьох біохімічних реакцій тільки уреаза прискорює розклад сечовини ).

Каталізаторами можуть бути сторонні речовини і продукти реакції. Останній вид каталіза називається автокаталізом. Прикладом автокаталітичної реакції широко використовуються в аналізі реакція між КMnO4 та H2C2O4. В розчинах можуть протікати також індуційовані реакції. Реакція між речовинами А та В, що володіє великою швидкістю ( первинна реакція ), може прискорити реакцію між речовиною і сторонньою речовиною С, при звичайних умовах володіє незначною швидкістю ( вторинна реакція ). Прискорена реакція називається індуційованою. Існує два види індуційованої реакцій: цепні та спряжені. Характерною ознакою будь-якої індуційованої реакції слугує фактор індукції τі:

Чсило еквівалентів в індуційованій

реакції

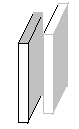
τі = ————————————————

число еквівалентів в первинній реакції

Якщо τі велике, то реакцію відносять до ланцюгових, якщо τі має невеликі значення ( 0,5 чи 1,2 ), до спряжених.

Прикладом індуційованої спряженої реакції може слугувати взаємодія КMnO4 з HCl з виділенням Cl2 в присутності Fe2+. Механізм індуціювання складний. Проміжною активною

речовиною є сполука Mn (III). Для не проходження цієї реакції використовують різного роду захисні суміші. Їх роль полягає у пониженні потенціала пари Mn (III)/ Mn (II), що пригнічує дію проміжного продукта. В якості комплексантів для Mn (III) можно використати фосфат-, борат-, сульфат-йони.



♦[ 1. с. 187-193 ]; [ 3, с. 288-292 ].

▼[ 14, гл.3 ].

Р о з д і л ІІ. МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ.

З більшості хімічних реакцій для виявлення елементів або йонів використовують ті реакції, котрі супроводжуються характерним

зовнішнім ефектом ( виділення газу, утворення осаду чи забарвленої комплексної сполуки ). Такі реакції називаються аналітичними. Реакції з зовнішнім ефектом, характерним тільки для одного йона чи сполуки, мають назву специфічних. Нажаль, таких ракцій замало. Як правило хімічні реакції неспецифічні та у кращому випадку селективні, тобто дають зовнішній ефект, характерний для деяких йонів, сполук чи елементів. Окрім аналітичних реакцій в якісному аналізі знаходять використання реакції, що основані на індивідуальних властивостях вже утворених продуктів, наприклад, на властивості осадів розчинятися у кислотах, лугах та інших реагентах. Для виявлення елементів при сумісній присутності ( в розчині, природному чи промисловому об′єкті ) використовують дробний та систематичний методи аналізу. Дробний метод полягає у виявленні елемента за допомогою характерної реакції. Використання цього метода обмежене, оскільки характерних реакцій мало. Частіше доводиться застосовувати систематичний метод, за яким проводиться попереднє розділення всіх елементів на окремі групи, а виявлення того чи іншого елемента за допомогою характерних

реакцій відбувається в присутності обмеженого числа інших елементів.

В залежності від використаного способу аналізу запропонували ряд класифіацій катіона.

Найбільш узагальненою слід роздивлятися класифікацію, згідно котрій хіміко-аналітичні властивості йонів подані на основі періодичного закону Д.І.Менделеєва по групам елементів. Закономірності періодичної системи дають можливість передбачити та пояснити аналітичні властивості йонів. На даній класифікації, що враховує усі хімічні властивості елементів і утворених ними йонів, заснований дробний хід аналізу.

В систематичних схемах аналізу використовують різноманітні групові реагенти. Кожен з систематичних методів має свою класифікацію за групами.

Для виявлення елементів використовують більший арсенал методів і прийомів: мікрокристалоскопічний аналіз, краплинний аналіз ( на пластинках чи папері ), реакції з використанням газової камери, фізичні методи ( спектральний та люмінісцентний ).

Пізнання якісного аналізу відбувається за етапами:

1. вивчення аналітичних реакцій катіонів S-елементів ( K+, Na+, NH4+, Mg2+, Ba2+, Ca2+ ) та аніонів ( SO42-, SO32-, S2O32-, CO32-, PO43-, BO2-, Cl-, I-, NO3-, NO2-, CH3COO- ).

2. Виконання контрольної роботи: аналіз суміші солей вивчених катіонів ( у сухому вигляді чи в розчинах ) і аніонів.

3. Вивчення аналітичних реакцій катіонів p- та d- елементів

( Al3+, Cr3+, Fe3+, Fe2+, Mn2+, Zn2+.Co2+,Ni2+, Cu2+, Cd2+, Hg22+, Hg2+, Ag+, Pb2+, Bі3+, Sn ( IV ), As ( III ), As ( V ).

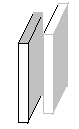
4. Ознайомлення з фізичними методами виявлення елементів

( спектроскопія та люмінісценція ).

5. Виконання контрольної роботи:аналіз суміші солей катіонів p- та d- елементів ( в розчині ) за кислотно-лужною схемою аналізу.

6. ознайомлення з хроматографічними й екстракційними методами розділення. Виконання контрольних робіт з використанням цих методів.

7. виконання залікової роботи: аналіз суміші 2-3 сполуки, природного об′єкта і т. ін.

♦[ 1 ]; [ 5, с. 6 -10, 51-140]; [ 7 ]; [ 15 ].

Т а б л и ц я 1

Класифікація катіонів за кислотно-основною схемою аналізу

| № групи | Катіони | Груповий реагент | коротка характеристика сполук |
| --- | --- | --- | --- |
| І  ІІ  ІІІ  ІV | Ag+, Pb2+, Hg22+  Ba2+, Ca2+, Sr2+  Al3+, Cr3+, Zn2+,  Sn ( ІІ ), ( IV ).  As ( III ),As ( V)  Mg2+, Mn2+,  Fe3+, Fe2+, Bі3+,  Sb (ІІІ) Sb(V) | HCl  H2SO4  NaOH  (надлишок)  Водний розчин аміака | Хлориди не розчинні у воді і розведених розчинах кислот  Сульфати не розчинні у воді і розведених розчинах кислот  гідроксиди розчинні в надлишку луга  Гідроксиди розчинні у надлишку лугу . Гідроксиди  не розчинні в надлишку лугу  та аміака. |

| № групи | Катіони | Груповий реагент | коротка характеристика сполук |
| --- | --- | --- | --- |
| V  VI | Co2+,Ni2+, Cu2+, Cd2+, Hg2+  K+, Na+, NH4+ | Водний розчин аміаку  відсутній | гідроксиди не розчинні в надлишку лугу, але розчинні в надлишку аміаку  після виконання операцій за кислотно-лужною схемою аналізу катіони залишаються в розчині |

Т а б л и ц я 2

Класифікація катіонів на групи за

сірководневою схемою аналізу.

| № групи | Катіони | Груповий реагент | коротка характеристика сполук |
| --- | --- | --- | --- |
| I  II  III  IV  V | Ag+, Pb2+, Hg22+  Ba2+, Ca2+, Sr2+  Al3+, Cr3+, Fe3+, Fe2+, Mn2+, Zn2+, Co2+,Ni2+  І підгрупа  Cu2+, Cd2+, Bі3+, Hg2+  2 підгрупа  As (III) As (V),  Sb (III) Sb (V),  Sn (IV) Sn (II)  K+, Na+, NH4+, Mg2+ | HCl  ( NH2 )2CO2  ( рН≈9,2 )  H2S  ( рН≥7 )  H2S  ( рН 0,5 )  Немає | Хлориди не розчинні у воді та кислотах  Карбонати нерозчинні у воді  Сульфіди ( або гідроксиди )  нерозчинні у воді, але розчинні у кислотах  Сульфіди не розчинні в кислотах, але сульфіди 2 підгрупи розчинні в полісульфіді амонія |

Класифікація катіонів на групи

за аміачно-фосфатною схемою аналізу

| №  групи | катіони | груповий  реагент | коротка характеристика  сполук |
| --- | --- | --- | --- |
| І  ІІ  III  IV  V | K+,Na+,NH4+,  Ag+, Pb+, Hg22+  As(III), As (V),  Sb(III), Sb(V),  Sn(II), Sn(IV)  I підгрупа  Ba2+,Sr2+,Ca2+,  Mg2+  Fe2+,Mn2+  II підгрупа  Al3+Cr3+,Fe3+B3+  Сu2+,Cd2+,Hg22+,  Zn2+,Co2+,Ni2+ | Немає  HCl  HNO3  (NH4)3HPO4  NH3  NH3 | хлориди не розчинні у воді та кислотах  метасурм′яна та  метаолов′яна кислоти нерозчинні і адсорбують мишьякову кислоту  фосфати не розчинні у аміаку, фосфати першої групи розчинні в CH3COOH  фосфати 2 підгрупи не розчинні в CH3COOH  фосфати розчинні у NH3 з утовренням аміакатів |

Р о з д і л ІІІ. МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

За засобом вимірювання визначаємого компонента методи кількісного аналізу можно класифікувати наступним чином:

1. Методи, засновані на зміні маси речовини,- гравіметричні методи.

2. Методи, засновані на вимірюванні об′ємів розчинів реагуючих речовин, – титриметричні методи.

3. Методи, засновані на вимірюванні будь-якого фізичного параметра, пов′язаного з концентрацією визначаємого компонента,- фізико-хімічні та фізичні методи.

Результати кількісного аналізу, що виражається у відсотках визначаємого компонента, в грамах його на тонну зразка чи літр аналізуємого розчину, мілліграмах чи мікрограмах на мілілітр розчину. Малу та ультрамалу кількість компонента зручно виражати в частках на тисячу, мільйон чи мільярд частин зразка, що відповідає n ∙ 10-1, n ∙ 10-4 чи n ∙ 10-7%.

ОСНОВНІ ПИТАННЯ,

ЩО РОЗДИВЛЯЮТЬСЯ У РОЗДІЛІ.

1.Помилки кількісного аналізу. Похибки результатів аналізу. Типи помилок. Оцінка відтворюваності, дисперсія, стандартне відхилення. Поняття про інтервал довіри. Засоби виявлення систематичних помилок.

2. Гравітаційний аналіз. Принцип метода. Кристалічні та аморфні осади. Схема утворення осаду. Метод виникаючих реагентів

( гомогенне осадження ). Колоїдоутворення.

3. Титриметричний аналіз. Принцип метода. Методи титриметрії: кислотно-основні, окисно-відновлювальний, комплексометричне титрування. Особливості методів. Розрахунок та аналіз кривих титрування. Фактори, що впливають на стрибок титрування. Точка еквівалентності та кінцева точка титрування. Титрування багатокомпонентних систем.

4. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу. Класифікакція методів. Загальна характеристика спектральних методів. Атомна та молекулярна спектроскопія. Абсорбційні та еміссіонні методи. Йонометрія. Скляні, гомогенні та гетерогенні тверді мембрани. Рідкі

та плівкові мембранні електроди. Ферментні електроди ( біо-електроди).

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ

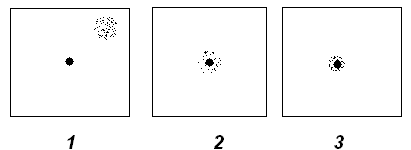
МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ.

Помилки кількісного аналізу

При будь-якому кількісному визначенні дозволяється деяка похибка. Оцінка правдивості результатів аналізу входить до задачі аналітика. За засобом вираження розрізняютиь абсолютні та відносні похибки, за походженням – систематичні та випадкові. Для характеристики похибок необхідно оцінити правильність та відтворюваність визначення, правильність – це ступінь близькості дійсної ( істинної ) та експерементальної величини. Відтворюваність - це ступінь близькості один до одного повторних ( паралельних ) результатів виміру правильність визначається систематичною похибкою, тобто похибкою викликаною певними причинами.

( помилками вимірювальних приладів, індивідуальними властивостями аналітика).

Відтворюваність визначається випадковими похибками, тобто помилками, причини котрих невизначені. Малюнок 5 ілюструє правильнісить і відтворюваність трезультатів потрапляння трьох стрілків в одну ціль. Перший стрілок стріляє відтворювано, але неправильно.



Мал. 5. ілюстрація правильності та відтворюваності результатів

Другий – невідтворювано, але вірно. Результати третього відрізняються добрими правильністю та відтворюваністю.

Для оцінки відтворюваності слугують такі категорії: розмах ω серій вимірювань ( вибірки ), тобто різниця між максимальними та мінімальними результатами, та відхилення αі – різниця між результатом xі та середнім арифметичним х ( αі = -xі' - х' ).

х1 + х2 +...+ хn Σ ( xі – х )2

Х = ————————, V = ———————

n n – 1

Замість дисперсії часто наводять величину стандартного відхилення

S ( чи відносно стандартного відхилення Sr ):

S

S =√V; Sr = ———.

Х'

Для оцінки правильності могла би слугувати різниця між дійсною величиною та середньою. Та зазвичай дійсне значення визначаємої величини невідомо. В даному випадку для оцінки правильності при відсутності систематичної похибки слугує інтервал довіри. Це інтервал значень, в котрому дійсно значення знаходяться з певною ступінню надійності Р. Надійність, чи довірлива вірогідність – число, що показує скільки результатів при ста паралельних вимірюваннях потрапляє в інтервал. Інтервал довіри ε пов′язаний з відтворюваністю визначення і числом паралельних вимірювань при допомозі коефіцієнта Стьюдента tp :

S

Ε = tp —— .

√n

Коефіцієнт Стьюдента відображає вірогідність потрапляння даного результата в даний інтервал ε при заданій надійності Р та даному числі паралельних вимірювань. Значення tp розраховані для усіх n та Р на основі законів теорії вірогідностей і наведені у таблиці довідкових данних. Як видно з формули чим більше n, тим вужчий довірчий інтервал. При n > 5 зменшення ε зі збільшенням n незначне, тому на практиці виконання більш 3-5 паралельних визначень необгрунтоване. Чим більше задана надійність, тим ширший довірчий інтервал. Зазвичай достатньо задатися надійністю Р = 0,95 і лише в окремих випадках потрібно Р = 0,99 і більше.

Часто в серії вимірювань один з результатів значною мірою відрізняється від інших. Для вирішення питання про виключення

випадаючого результата існує ряд методів. При n > 5 можна просто відкинути найбільший та найменший результат. Більш строгим є ви-користання Q – критерія, котрий є часним від ділення різниці між випадаючими та найближчого до нього результатами на розмах

вибірки ω. Отримане значення Qексп  порівнюють з табличним зна-ченням Q ( критичним ) при заданій Р та числі вимірювань. Якщо

Qексп > Qкрит., результат виключають.

П р и к л а д. Для визначення сульфат – йона в суміші Na2SO4 та NaCl студент отримав наступні результати у відсотках SO42-: 48,30; 48,50; 48,30; 49,00. Оцініть відтворювання та правильність аналізу.

Р і ш е н н я. Результат 49,00 значно відрізняються від інших. використовуємо Q – критерій:

49,00 - 48,50 0,50

Q = —————— = —— = 0,71.

49,00 - 48,30 0,70

Знаходимо у таблицях при Р = 0,90 та n = 4, Qкрит. = 0,76.

Qексп > Qкрит, відповідно результат 49,00 потрібно залишити. Знаходимо середнє арифметичне х:

48,30 + 48,50 +48,30 + 49,00

Х' = ———————————— = 48,53.

4

Оцінюємо відтворювання:

( 48,53 – 48,30 )2 + ( 48,53 – 48,50 )2 + ( 48,53 – 48,30 )2

S = √ ———————————————————————— = 48,53

4 – 1

Оцінюємо правильність, тобто знаходимо довірчий інтервал ( при Р = 0,95 ).

t0,95 ∙ S 2,78 ∙ 0,33

ε = ——— = ————— 0,46.

√n √4

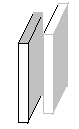
Таким чином, правильний результат лежить в інтервалі 43,53 ≈ 43,5, тобто довірчий інтервал лежить у межах 48,0 ≤ х ≤ 49,0.

Найбільшу небезпеку при аналітичних визначеннях становить систематичні помилки, оскільки їх незавжди вдається виявити. Систематичні помилки можуть бути індивідуальними ( тобто пов′язаними з особливостями аналітика), інструментальними

( пов′язанами з похибками вимірювальних приладів ) та

методичними ( обумовленими недоліками методик визначення, властивостями використовуємих сполук та інше ).

Для виявлення цього типу помилок використовують ряд прийомів. Одним з них є порівняння результатів визначення вмісту

будь-якого елемента з вмістом його в стандартному зразку, тобто у зразку з точно відомим, встановленим різними методами вмісту компонентів. Крім того використовують прийом релятивізації помилок, тобто нівелюванням помилок при проведенні аналіза в ідентичних умовах. Наприклад, використовуючі одні і ті самі вимірювальні прилади, можно виключити помилку прилада. Використовується також прийом рандомізації похибок, тобто переведення систематичної помилки у розряд випадкових, а потім проводять обробку даних за законами випадкових помилок.

[2, c. 47-]; [5, с. 210-213]; [8, т.1, гл. 4];

[6, гл. 8].

[16]; [17].

ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Гравіметричний аналіз

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 гравеметричної форм може співпадати. Але може і відрізнятися.

Визначаємий йон Осаджувана форма Гравіметрична форма

SO42- BaSO4 BaSO4

Ca2+ CaC2O4 ∙ H2O CaO, CaSO4

Fe3+ Fe2O3 ∙ nH2O Fe2O3

Осаджувана форма повинна відповідати ряду вимог, з котрих головною є мала розчинність ( КS < 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 схованокристалічні 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 ( BaSO4, CaC2O4 ∙ H2O, MgNH4PO4 ∙ 6 H2O ), сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженною розчинністю, а також схильні до гідратації, утворюють аморфні осади ( SiO2 ∙ n H2O, Fe2O3 ∙ nH2O ). 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 С та швидкість перемішування. Вплив цих факторів можна пояснити за допомогою величини відносного перенасичення Р:

с - S

Р = ——— .

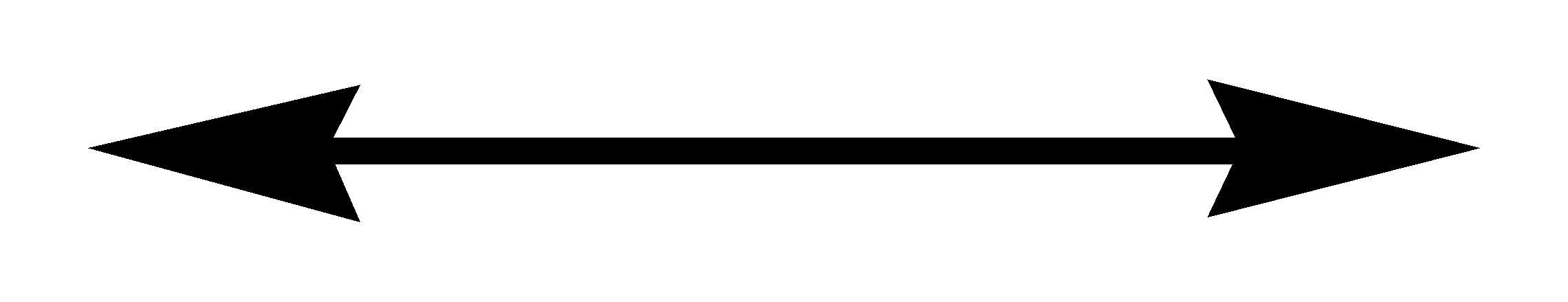
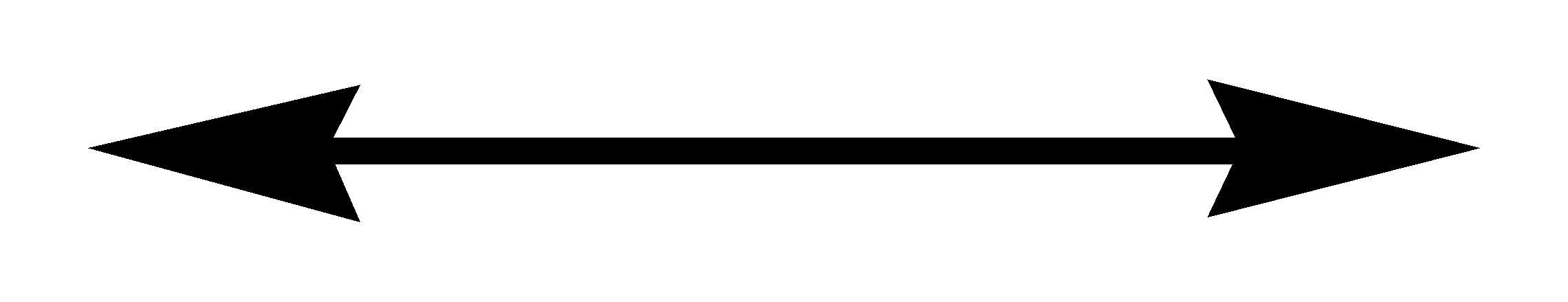
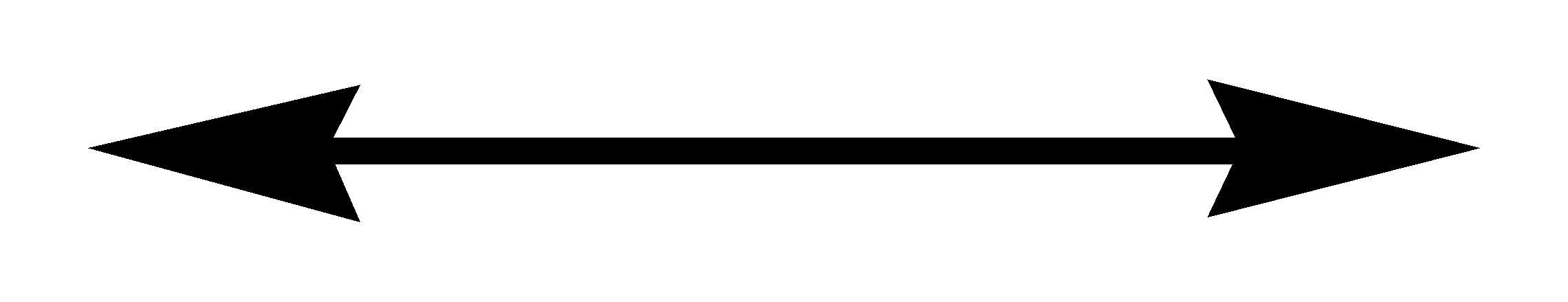
S

Розміри частин осаду обернено пропорційні значенню Р.

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

Інкубаційний період

( гомогенна система, пересичений розчин )

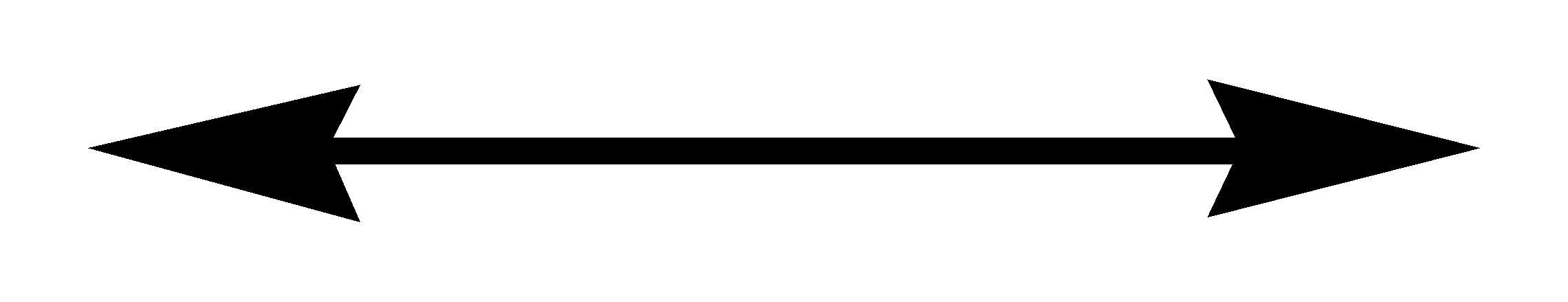
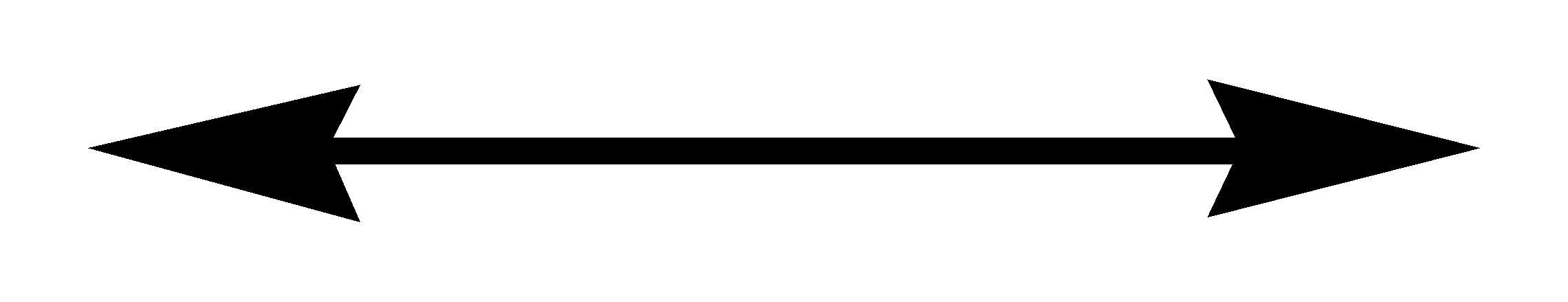
Йони  молекули зародки 

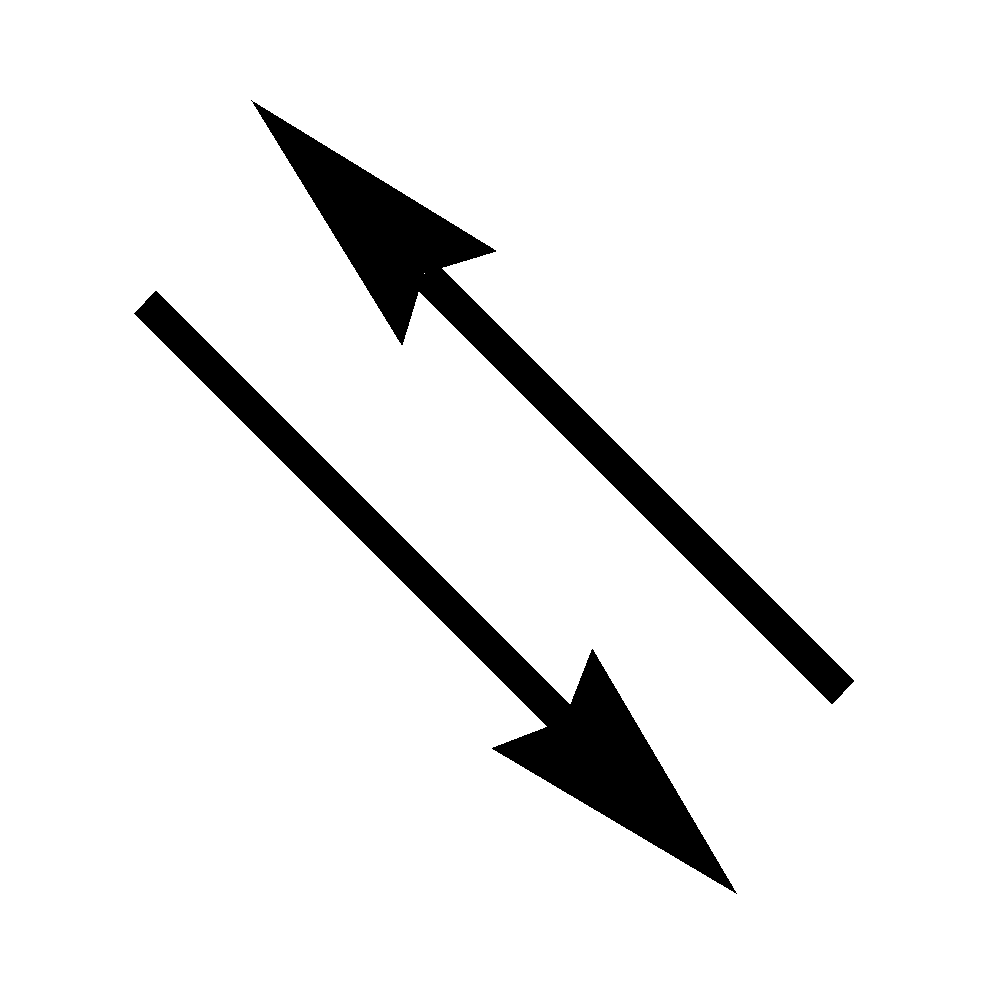
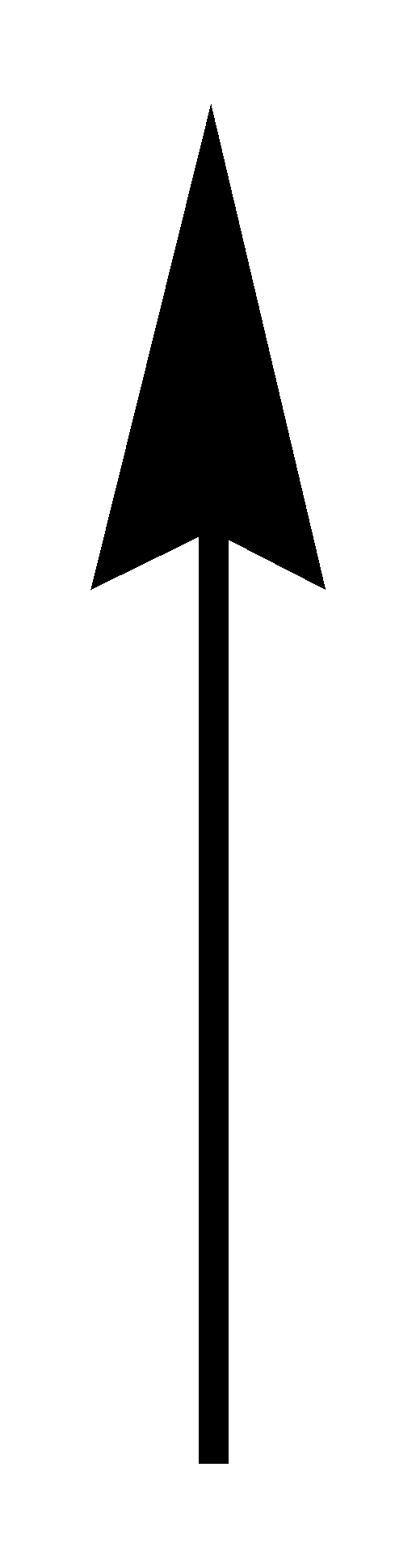
( прості гідра-

товані чи полі-

мерні )

гетерогенні системи

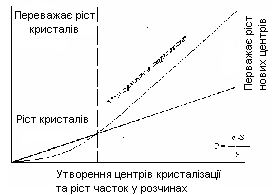
колоїдний розчинкристалічний осад

аморфний осад

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 Р експотен-ціальному закону, швидкість росту – лінійно ( мал.6 ). При малому Р домінує ріст частинок ( тобто в кінцевому етапі осад складається з 

крупних час-тинок ), при великому Р домінує утворення нових центрів кристалізації

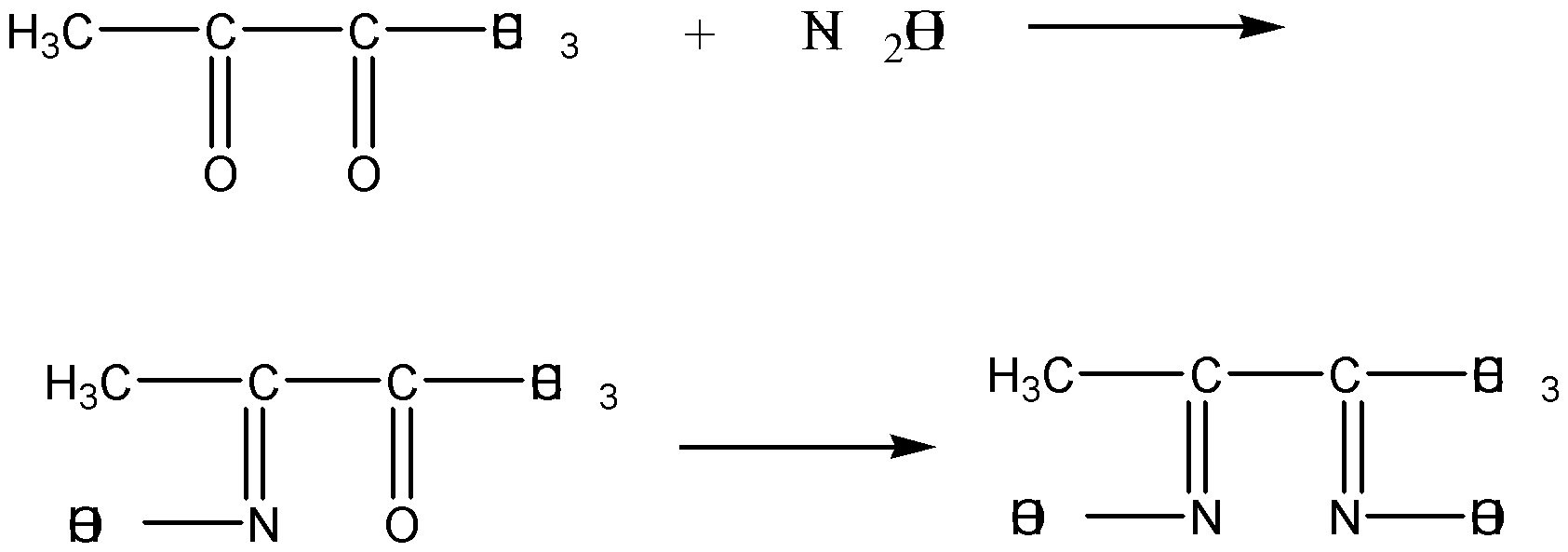
( тобто утворенні дрібнокристалічного та аморфного осаду ).

Як видно, для отримання крупнокристалічних осадів необхідно зменшити концентрацію осаджуваних йонів С та збільшити розчинність сполуки в момент осадження, тобто зменшити відносне пересищення 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 диметилгліоксимата нікеля можна отримати, синтезуючи диметилгліоксим з діацетила та гідроксиламіна в розчині, що містить йони нікеля:



Диметилмонооксим диметилгліоксим

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:

[ ( m AgI )nI- ∙ pH2O ∙ xK+ ](n-x)- (n-x)K+

Ядро

————————————

колоїдна частина

————————————————

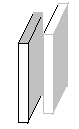
Міцела

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 массою.

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, назиається порогом коагуляції. Поріг коагуляції залежить від природи коагульованої системи та заряда йонів додаваємого електроліта.

Ефективним засобом коагуляції колоїдного розчину є додавання іншого колоїдного розчину, що має частинки протилежного заряда. Наприклад швидка коагуляція колоїдного розчину кремнієвої кислоти з від′ємно зарядженими частками [ ( m SiO ∙ pH2O) nHSiO3 ∙ XН+](n-x)-  настає при додаванні колоїдного розчину желатину, столярного клея чи деяких амінокислот, утворюючих позитивно заряджені колоїдні частинки.



♦ [2, с. 65 -130]; [ 3, гл. 12 ]

▼ [8, т.1, гл.6]; [ 16 ]; [6, гл. 6].

Титриметричний аналіз

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

Na2CO3 + HCl → NaHCO3 + NaCl

Умовною часткою є молекула Na2CO3, а в реакції

Na2CO3 + HCl → Н2CO3 + NaCl

Умовною часткою є ½ Na2CO3.

В реакції

KMnO4 + 5e + 8H+ ↔ Mn2++ 4H2O + K

Умовна частина 1/5 KMnO4.

Число, що показує, яка доля молекули еквівалентна в даній реакції одному йону водню чи електрону, називається фактором еквівалентності ( f ). Наприклад, fNa2CO3 = 1 – для першої реакції,

f Na2CO3 = ½ - для другої реакції та f KMnO4 = 1/5 для третьої реакції .

На практиці використовувати молекули чи йони та еквіваленти незручно, так як вони дуже малі (≈ 10-24 г ).

Використовується моль, що містить 6,02 ∙ 1023 умовних частин. Маса одного моля називається молярною масою. Зокрема, маса одного моль еквівалентів називається еквівалентною масою ( Э ):

Э = мол.маса ∙ 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 Na2CO3 = 106 ( г/моль ), мол. маса ½ Na2CO3 =53 ( г/моль ) або інакше ЭNa2CO3 ( f = 1 ) = 106, ЭNa2CO3

( f = ½ ) = 53.

В титриметрії використовують розчини. Концентрація розчинів виражається кількістю речовини в одиниці об′єму. За одиницю об′єму в титриметрії приймають літр ( 1 дм3 ), на практиці використовується дольна одиниця – мілілітр. Розчин, що містить моль умовних частин у літрі, називається молярним. Наприклад,

СHCl = 1 М ( одномолярний розчин HCl ), СHCl = 0,1 М ( децімолярний розчин HCl ), С½ Na2CO3 = 0,1 моль ( децімолярний розчин ½ Na2CO3 ). Розчин, що містить моль еквівалентів у літрі, називається нормальним. При цьому обов′язково необхідно вказувати фактор еквівалентності. Наприклад, 0,1 н Na2CO3 ( f = 1 ) або 0,1 н Na2CO3 ( f = 1/2 ), децімолярний розчин Na2CO3. 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 ( n1 ) дорівнює кількості речовини 2 ( n2 ).

Оскільки n1 = M1V1 та n2 = M2V2  ( або, що також n1 = N1V1, та n2 =

N 2V2  з за значенням фактора еквівалентності fекв ), то M1V1 = M2V2  ( або N1V1 = N 2V2  ). Знаючи концентрацію однієї з речовин та об′єми розчинів, можна знайти невідому концентрацію, та відповідно, масу другої речовини:

M1V1 N1V1

M2 = —— ( або N 2 = ——— ) та

V2  V2

m = М2 ∙ молярну масу ( чи m = N ∙ Э ).

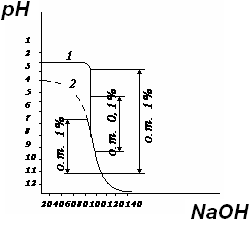
Окрім молярної та нормальної концентрації, використоовують титр в початковій речовині ( маса визначаємої речовини, з котрою реагує 1 мл даного розчину ), наприклад, ТHCl/СаCO3 = 0,008 г,це значить, що 1 ил розчину HCl реагує з 0,008 гСаCO3.

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 розчина у процесі титрування.

Нехай кількість титруємої речовини складає 100%, а кількість, титранта, що додали х%, тоді кількість титруємого розчину та титранта дуже малі до т.е. ( в % ) 100 –х, після точки еквіваленту – х -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 маютьвеликого впливу на кінцевий результат. Так, можливо знехтувати змінами об'єму розчина 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 НСl 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 індикатору. Неспівпадання к.т.т. і т.е. викликає індикаторну помилку титрування (п.т.) Це систематична помилка, яку можна розрахувати або знайти графічно.

При розгляданні титриметричних методів обговорюватимуться наступні питання:

1. Розрахунок кривих титрування і їх аналіз

2. Фактори, що впливають на величину стрибка титрування

3. Особливості кожного методу.

**Кислотно-основне титрування**

Метод грунтується на використанні протолітичних реакцій. Зокрема, для водних розчинів – на реакції

Н3О+ + ОН- = 2Н2О

Можна визначити концентрації кислот (наприклад, НСl, СН3СООН і т.д.) і основ (NaOH, NH3 , Na3CO3,C6H5N і т.ін.). Вимірюваним параметром в цьому методі є рН розчину. Для розрахунку кривої

треба згадати формули для обчислювання рН в різних розчинах (див. Розділ 1).

Приклад 1. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину НСl 0,1 М розчином NаОН.

Складемо таблицю:

| Додано титранта, х,% | Склад розчину, % | | рН-визначаючий компонент, % | Розрахун-  кова формула | рН |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| HCl,  100-х | NaOHх |
| 0 | 100 | – | HCl,100(сильна кислота) | [Н+]= сНСl  рН=- lg cНСl | -lg0,1=1,0 |
| 50 | 50 | – | HCl, 50 |  | -lg0,05=1,3 |
| 90 | 10 | – | HCl, 10 |  | -lg0,01=2,0 |
| 99 | 1 | – | HCl, 1 |  | -lg0,001=3,0 |
| 99,9 | 0,1 | – | HCl, 0,1 |  | -lg0,0001=4 |
| 100 | – | – | Н2О | [H+]=√KН2О  рН=1/2рКН2О | ½ (- lg 1∙ 10-14)=7,0 |
| 101,1 | – | 0,1 | NaOH ,0,1 (сильна основа) | [H+]= КН2О  [OH-]  КН2О  сNаОН  рН=14-рсNаОН | 14,0+ lg0,0001=10,0 |
| 101 | – | 1 | NаОН,1 |  | 14+lg0,001=11,0 |
| 110 | – | 10 | NаОН,10 |  | 14+lg0,001=12.0 |

Присутністю NаСl можна знехтувати, оскільки Na+ і Cl- не впливають на кислотно-основну рівновагу. Також можна знехтувати вкладом іонів водню з води (крім т.е.), оскільки він занадто малий в присутності НСl або NаОН.

**Аналіз кривої** (мал.7, крива 1):

1. Т.е. співпадає з точкою нейтральності.
2. Крива симетрична відносно т.е.

Приклад 2. Розрахунок кривої титрування 0,1 М СН3СООН 0,1 М розчином NаОН (КСН3СООН=1,8·10-5).

Складемо таблицю:

| Додано титранта, х,% | Склад розчину, % | | рН-визначаючий компонент, % | Розрахункова формула | рН |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| СН3СООН | NаОН |
| 0 | 100 | – | СН3СООН (слабка кислота) | [H+]=√КСН3СООН∙  ∙сСН3СООН  рН=½(рК+рс) | 2,9 |
| 90 | 10 | – | Буферна суміш | [H+]=КСН3СООН ∙  сСН3СООН  сСН3СОО- | 5,7 |
| 99 | 1 | – |  | РН=рК-  lg 100-х/х | 6,7 |
| 100 | – | – | СН3СООNа  (слабка основа) | [H+]= КН2О  √ КСН3СООН∙ сСН3СОО- =  КН2О ∙ КСН3СООН  сСН3СОО-  рН=7+1/2рКСН3СООН  +1/2 lg сСН3СОО- | 8,9 |
| 101 | – | 1 | NaOH(сильна основа) | [H+]= КН2О  сNaOH  рН=14-р сNaOH | 11,0 |
| 110 | – | 10 |  |  | 12,0 |

**Аналіз кривої** (мал. 7,крива 2):

1. Т.е. не співпадає з точкою нейтральності, а розташована в лужній області, оскільки при титруванні слабкої кислоти в т.е. виникає парна з нею основа.

2.Крива несиметрична відносно т.е.

3. Стрибок титрування менший, ніж при титруванні сильної кислоти.

Аналогічно можна побудувати криві титрування слабких основ.

**Фактори, що впливають на величину стрибка титрування**

1. Природа кислоти (або основи), що титрується. При зменшенні константи дисоціації кислоти ділянка кривої титрування до т.е. зміщується в область більших значень рН. У результаті стрибок титрування зменшується. Т.е. при цьому зміщується в більш лужну область, наближаючись до ділянки кривої за т.е., оскільки константи дисоціації кислоти, що титрують, і парної основи, що виникає в т.е. пов′язані співвідношенням КНА∙КА-=КН2 О. Практично неможливо зафіксувати стрибок титрування менший, ніж дві одиниці рН. Це зумовлено розміром інтервалу перехода рН-індикаторів при візуальному виявленні т.е., що зазвичай дорівнює рКінд ±1. Отже, неможна відтитрувати розчини кислот (0,01 М ), що мають К < 10-7. При титруванні таких кислот в т.е. утворюється основа з К > 10-7 (рН розчину > 9) і різниця рН в т.е. і при додаванні 1% надлишку лугу (див. табл. на с. 58 ) стає менше інтервалу переходу індикатора. Тому неможливо отримати чіткий стрибок при титруванні Н3ВО 3 ( К = 5,6·10-10 ); NH4+ ( К = 5,7·10-10 ); НСО3― ( К = 2,2·10-8 ). Аналогічні міркування справедливі і у випадку титрування основ сильними кислотами. Наприклад, неможна титрувати в водних розчинах такі

основи, як піридин ( К = 1,5·10-9 ); С2О42- ( К = 1,7·10-10 ); СН3СОО- ( К = 5,7·10-10 ).

2.Концентрація розчину, що титрують. Чим менша концентрація, тим менший стрибок титрування. Практично неможливо відтитрувати розчини сильних кислот, більш розбавлені, ніж 10-4 М, і розчини слабких кислот, більш розбавлені, ніж 10-2 М.

3.Температура. При зміні температури сильно змінюється КН2О, що входить до розрахункових формул. В результаті, при підвищенні температури стрибок титрування зменшується.

Титрування багатоосновних кислот і основ можна розглядати як титрування суміші кислот або основ. При цьому, якщо їх послідовні константи дисоціації відрізняються більш ніж в 104 разів, на кривій титрування спостерігаються роздільні чітко виражені стрибки, що відповідають кожній ступені дисоціації. Наприклад, на кривій титрування карбоната натрія, розчин якого можна розглядати як суміш основ СО32- ( К = 2,1·10-4 ) і НСО3- ( К = 2,2·10-8 ), існує два чітких стрибка, що відповідають титруванню СО32-  до НСО3- і НСО3-  до Н2СО 3 ( у цьому випадку рН в першій т.е. розраховують за формулою розрахунку рН у розчині амфоліту: [H+]=√К Н2СО3∙К НСО3- ).

Якщо послідовні константи відрізняються мало ( К1/К2 < 104) на кривій титрування спостерігається один стрибок, що відповідає відтитровуванню обох кислот. Так відбувається при титруванні Н2SO4 або Н2С2О4 ( К1 = 5,6·10-2; К2 = 5,9·10-5 ).

Використовучи метод кислотно-основного титрування , можна провести багато важливих аналітичних визначень.

**Титрування дуже слабких кислот і основ**

Для титрування кислот і основ з К<10-7 використовується ряд способів:

1.Метод зворотного титрування

2.Метод заміщення, наприклад, титрування іонів водню, що виділились при реакції NH4+ з формальдегідом (для визначення

азоту): 4 NH4+ + 6СН2ОН =(СН2)6N4 + 4Н+ + 6Н2О.

3.Підсилення кислотних властивостей за рахунок комплексоутворення, наприклад, при додаванні багатоатомних спиртів (гліцеріна, маніта) до борної кислоти ( К = 5·10-10 )

одержуємо комплексну кислоту з більшою константою ( Кманітборної кислоти = 5·10-6 ).

4.Йонний обмін. Наприклад, при пропусканні розчинів солей аммонія крізь катіоніт в Н+-формі отримуємо еквівалентну кількість сильної кислоти.

5.Фізико-хімічні методи, зокрема, потенціометричне титрування.

6.Титрування в неводних і змішаних середовищах. В розчинниках з сильними основними властивостями дисоціація кислот збільшується, і навпаки, в розчинниках з кислотними властивостями підсилюється дисоціація основ (див. розділ 1).

Запишемо реакцію титрування кислоти НА сильною основою ( S- у воді це ОН-) у розчиннику НS

НА + S- ↔Н S + А-

Неважко показати, що констента рівноваги цієї реакції виражається наступним чином:

[А][НS] КНА

Крівноваж=[НА][S-] КНS

Аналогічно для титрування основи В

Крівноваж= Кв, /КНS де КНS  - константа автопротолиза розчинника. Отже, для успішного титрування (т.е. збільшення Крівноваж ) треба, щоб:

1.Константа кислотності (основності) речовини, що титрують, у даному розчиннику була великою

2.Константа автопротолізу була малою

діелектрична проникність ε високою (оскільки КНА і Кв збільшуються зі зростом ε )

Титрування у неводних розчинниках дозволяє титрувати суміші кислот (основ) з близькими константами, тобто якщо К1/К2 ≤ 103. При цьому використовується диференціюючий ефект розчинника ( див.розділ 1)

**Окисно-відновне титрування**

В основі цього метода лежать окисно-відновні реакції. Вимірювальний параметр – окисно-відновний потенціал розчину. Реакція є сумою двох напівреакцій. Напівреакція, обидва компонента

якої знаходяться у достатніх концентраціях, називається потенціаловизначною. До т.е. нею є напівреакція з участю речовини,

що титрують (1), а після т.е. – титранта (2). Для розрахунку використовують рівняння Нернста. Якщо речовина, яку титрують – відновник, то до т.е.

Е = Е10 + 0,058 lg [Ox1] = Е10 + 0,058 lg х

——— —— ——— ———

n1  [Red1] n1  100-x

після т.е.

Е = Е20 + 0,058 [Ox2] = Е20 + 0,058 100-x

——— lg —— ——— lg ———

n2  [Red2] n2  х

Якщо речовина, яку титрують – окисник, то до т.е.

Е = Е10 + 0,058 lg 100-x ,

n1  х 

після т.е.

Е = Е20 + 0,058 100 .

——— lg ———

n2  х -100

В т.е. потенціаловизначні компоненти (наприклад, Ох1 і Red2) утворюють так звану змішану пару Ох1/Red2 . Тому у дійсності в області т.е. встановлюється змішаний потенціал. Але теоретично Ет.е. можна розрахувати за формулою:

n1Е10 + n2Е20

Ет.е = ——————

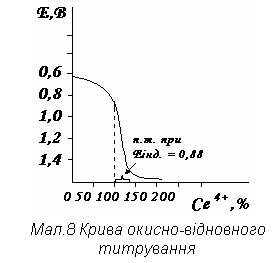
n1 + n2

Приклад. Розрахунок кривої цериметричного титрування розчину солі Fе2+ (Е0Fe3+/Fe2+ = 0,77 В; Е0Се4+/Се3+ = 1,44 В).

Складемо таблицю:

| Додано титранта, х,% | Склад розчину, % | | Потенціало-визначаюча система | | Розрахункова формула | Е, В |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Fe2+ Fe3+ | Се4+ Се3+ |
| 10 | 90 – 10 | -10 | | Fe3+/Fe2+ | (1) Е=0,77+0,058 lg10    100-10 | 0,71 |
| 50 | 50 – 20 | -50 | | – // – | (1)Е=0,77+0,058 lg 50    100-50 | 0,77 |
| 90 | 10 – 90 | -90 | | – // – | (1) Е=0,77+0,058 lg 90    100-90 | 0,83 |
| 100 | -100 | -100 | | Fe3+/ Се3+ | (3)Е= 0,77+1,44  2 | 1,10 |
| 200 | -100 | 10 – 100 | | Се4+/ Се3+ | (2)Е=1,44+  +0,058 lg 110-100    100 | 1,38 |
| 110 | -100 | 100 – 100 | | – // – | (2)Е=1,44+  +0,058 lg 200-100    100 | 1,44 |

Неможливо розрахувати потенціал до початку титрування, оскільки у розчині встановлюється змішаний потенціал, обумовлений присутністю інших речовин (розчинника, кисню з повітря), здатних утворювати з компонентом, який титрують змішану пару (наприклад, О2/ Fe2+.

**Аналіз кривої (мал. 8):**

1. Крива симетрична відносно т.е. Слід відзначити, що при n1 + n2 крива несиметрична.
2. Розмір стрибка не залежить від розбавлення, оскільки до розрахункових формул входить відношення концентрацій окисненої і відновленої форм.

Очевидно, розмір стрибка титрування буде залежати від усіх факторів, що впливають на потенціал (див. розділ 1), а саме від температури, рН розчину, якщо йони водню приймають участь у

реакції, комплексоутворення з окисненою чи відновленою формою і т.д.

Для виявлення к.т.т. існує декілька способів. Широкого розповсюдження здобули редокс-індикатори, забарвлення яких змінюється при певному потенціалі. Індикаторну помилку, що виникає за рахунок неспівпадання в к.т.т. і в т.е., можна визначити графічно (мал. 8) і розрахунковим шляхом. В к.т.т. справедливо відношення:

Еінд = ЕоОх1/Red1 + 0,058 lg x

——— ———

n1  100-x

( якщо Еінд < Ет.е. ).

Звідси

x (Еінд -ЕоОх1/Red1 ) n1

——— = ant lg ———————

100-x 0,058

Обчислив х / 100-х ,що представляє собою відношення відтитрованої і невідтитрованої форм речовини, яку визначаємо,можна знайти помилку титрування.

При проведенні окисно-відновного титрування особливу увагу слід приділити швидкості процесу, оскільки реакції можуть протікати з перенесенням декількох електронів, а, отже, багатостадійно (див. розділ 1 ).

**Комплексонометричне титрування**

Метод грунтується на реакції комплексоутворення між компонентом, який визначають ( іон металу) і комплексонами. Комплексони – це похідні поліамінокарбонових кислот, з яких найбільше застосування знайшли етилендиамінтетраоцтова кислота ( комплексон II, ЕДТУ) і особливо її двонатрієва сіль ( комплексон ІІІ, ЕДТА), яка більш розчиняється у воді.

У розчинах ЕДТА встановлюється рівновага між різними протонірованими формами і депротонірованим аніоном ( позначається символом У):

Н4У ↔ Н3У- + Н+ ↔ Н2І2- + Н+ ↔ НУ3- + Н+ ↔ У4 - + Н+

рК1=2,00 рК2=2,67 рК3=6,16 рК4=10,26

У сильнокислих розчинах ( рН ≤ 0) утворюється катіонокислота Н6У2+,у якій обидва атома азоту протоніровані. При рН 0 – 1,5 існують незаряджені молекули Н4У. Повністю депротонірований аніон У4 – уворюється тільки при рН ≥ 11.

ЕДТА – полідентатний ліганд (див. розділ 1). Він надає декілька місць для зв’язку з іоном металу. Зазвичай дентатність ЕДТА дорівнює 6, вона може дорівнювати 4 (при взаємодії з Mg2+, Ba2+, Ca2+) і 5 ( привзаємодії з Ni2+ ). Склад комплекса, як правило, відповідає співвідношенню М:У =1:1, тому еквівалентна маса ЕДТА дорівнює його молекулярній масі. Складність рівноваг у розчинах ЕДТА і йонів металів обумовлює можливість отримання комплексонатів різних типів: протонірованих (якщо не всі йони водню реагента були заміщені), гідроксокомплексонатів (в яких комплекоутворювач частково гідролізован) і т.п.

Реакцію утворення комплексоната метала можна представити в спрощеному вигляді:

М + У = МУ

Враховуючи можливість побічних реакцій з М і У, умовну константу рівноваги реакції можна виразити наступним чином:

βу = [МУ] = βт·αм·αу,

[М][У]

де см = [М][Мα]+...+[Мαn] у випадку зв’язування М у який-небудь комплекс зі сторонніми йонами у розчині. Або см = [M] + [MOH] + …+[M(OH)n] – у випадку гідролізу йона комплексоуворювача; су = [У] + [HУ]+…+[H4У] у випадку протонірування комплексона.

Для оцінювання βу треба розрахувати коефіцієнти αм і αу :

αм = 1 ,

1+β1 [α ] + β2 [α ]2 + ... +βn [α]n

де β1, β2, ... – константи стійкості комплексів метала зі сторонніми лігандами або гідроксокомплеків:

αу = К1К2К3К4

,

[Н+]4 + [Н+]3К1 + [Н+]2К1К2 + [Н+]К1К2К3 + К1К2К3К4

де К1 , К2 – константи дисоціації ЕДТУ.

Наприклад, для комплексоната магнія MgУ:

РН αу  βу Mgу

6,0 5·10-5 2,5·104

8,0 5,5·10-3 2,7·106

9,0 5·10-2 2,5·107

Крива титрування за методом комплексонометрії представляє собою залежність рівноважної концентрації йона метала від складу розчину. Оскільки концентрація метала в процессі титрування змінюється в широких межах, зручно використовувати ії від’ємний логарифм ( рМ=- lg М). Нехай побічні реакції з йонами металу є відсутніми (αм = 1).

До т.е. концентрація йонів метала дорівнює їх частині, яка залишилась невідтитрованою.

В т.е. [M]=су і [MУ]=со, оскільки всі йони металу зв’язані в комплексонат. Тому

βу = [MУ] со

——— = ———

[M] су  [M]2

де со – вихідна концентрація йонів металу.

Звідси

[M] = √со/βута рМ = ½(- lg см + lg βу) (1)

За т.е. [MУ]=со і [MУ] со  (2)

[M] = ——— = ———

βу· су  βу· су

де су – надлишок доданого титранту.

Таким чином, рМ не залежить від рН розчину до т.е., але залежить в т.е. і за т.е.

Приклад. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину MgCl2 0,1 М розчином ЕДТА (αMg2+=1; βтMgУ= 4,9·108 ). Припустимо, що μ → 0 і знехтуємо зміною об’єму.

Складемо таблицю:

| Додано У, % | Склад розчину, % | | | Розрахункова формула | рМ | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| М | У | МУ | РН 6 | РН 8 | РН 9 |
| 0 | 100 | - | - | [M] = со; рМ = -lg со | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 50 | 50 | - | 50 | [M] = со/2; рМ= -lg со+ lg 2 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 90 | 10 | - | 90 | [M] = со/10;рМ= -lgсо+ lg10 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| 100 | - | - | 100 | (1) | 2,5 | 3,7 | 4,5 |
| 110 | - | 10 | 100 | (2) | 3,0 | 5,4 | 6,1 |
| 200 | - | 100 | 100 | (2) | 4,3 | 6,7 | 7,9 |

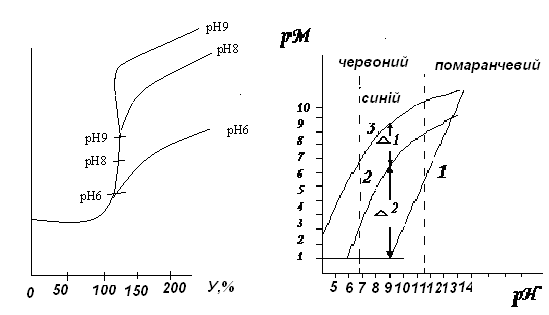
Аналіз кривої (мал. 9, б):

1. Розмір стрибка титрування залежить від розміра рН: чим більше рН, тим більше стрибок титрування.
2. Положення т.е. залежить від розміру рН.

На розмір стрибка впливають концентрація йонів металу і всі фактори, що впливають на його йонний стан і константу стійкості комплексоната.

Для фіксації т.е. існує декілька способів: використання специфічних індикаторів, фізико-хімічні методи і т.ін. Найбільшого розповсюдження отримали металохромні індикатори, сполуки, що утворюють з йоном, який титрують, забарвленні комплекси. Металоіндикатори, як правило, - це слабкі кислоти, протоніровані і депротоніровані форми яких мають різне забарвлення.

Таким чином, головною умовою успішного комплексонометричного титрування є правильний вибір рН. Для вибору рН зручно користуватися діаграмами рМ-рН, що були запропоновані Рейлі ( мал. 9, а).



б а



Розрахунок діаграми. Треба побудувати три криві залежності рМ – рН:

1. За відсутністю індикатора і ЕДТА (ця крива відповідає початковій точці на кривих титрування );
2. В присутності індикатора при рівності концентрацій вільного і зв’язаного в комплекс з йоном металу індикатора ( ця крива відповідає к.т.т. на кривих титрування)
3. В присутності ЕДТА при 100%-му надлишку титранта (ця крива відповідає повному відтитровуванню йонів металу)

Для розрахунку кривої 1 використовують константу рівноваги реакції взаємодії йонів металів з розчинником. Наприклад, у випадку гідролізу йонів мелалу з утворенням малорозчинного гідроксиду використовують добуток розчинності КS.

[M] = КS = КS  [H+]n

[OH-]n  KnH2O

pM = p КS + npH – 14n.

Так, крива 1 на діаграмі р Mg2+  - рН паралельна осі абсцис до рН 9,5. При рН > 9,5 рМ різко збільшується внаслідок утворення Mg(ОН)2.

Для розрахунку кривої 2 використовують умовну константу рівноваги реакції.

М2+ + Н2Ind ↔ M Ind + 2H+

(якщо індикатор – двоосновна кислота з константами дисоціації К1 і К2):

βу M Ind =  [M Ind] = βт M Ind ∙αInd



[M]∙сInd

Оскільки

[M Ind] = сInd ; βу M Ind  = 1

[M]

Звідси

[M] = 1 = 1

βу M Ind βт M Ind ∙αInd , де 

αInd = К1 К2

[H+]2 + [H+]K1 + K1K2

pM = lg βт M Ind + lg αInd

Для розрахунку кривої 3 використовують умовну константу стійкості комплексоната металу

Βу MУ = [MУ]

[M] су  

Оскільки при 100%-му надлишку титранту [MУ] = су , то

Βу MУ = 1

[M]

Звідси

М = 1 = 1 рМ = lg βт MУ + lg αУ

ΒУ MУ  βт MУ∙αУ

На діаграму наносять також області існування різних форм індикатора ( вертикальні пунктирні лініі на мал. 9,а).

Вибір рН – титрування за діаграмою

Для успішного титрування необхідно виконувати наступні умови:

1. Відсутність побічних реакцій з йонами метала, що титрують.
2. Контрастний перехід забарвлення індикатора.
3. Мінімальна різниця між величинами ∆1 та ∆2 ( ∆1 – різниця рМ при певному рН між кривими 3 і 2, ∆2 – різниця рМ при тому ж рН між кривими 2 і 1)

За цією ж умовою к.т.т. максимально наближається до т.е. і індикаторна помилка мала.

Як ми бачимо з діаграми рМ – рН, ці умови виконуються при рН ≈ 9,0:

1. Утворення Mg(OH)2 ще не розпочалось.
2. Перехід забарвлення індикатора (еріохром чорного Т) від червоного до синього достатньо контрастний.
3. ∆1≈ ∆2 , отже, індикаторна помилка мінімальна.

При рН ≤ 6 титрування неможливо:

1. Перехід забарвлення індикатора від червоного до винно-червоного непомітний.
2. ∆1> ∆2 , отже, індикаторна помилка дуже велика (розчин недотитрований).

При рН ≥ 9,5 титрування також неможливо:

1. Випадає Mg(OH)2 .
2. Перехід забарвлення індикатора від чрвоного до помаранчевого неконтрастний.
3. ∆1 < ∆2 ,отже, індикаторна помилка велика (розчин перетитрований).

Способи комплексонометричного титрування

Як і в будь-якому титриметричному способі, в комплексонометрії використовують різні способи титрування.

Пряме титрування – при достатньо високій швидкості утворення комплексоната метала, відсутності побічних реакцій, достатньо контрастному переході забарвлення індикатора.

Зворотнє титрування – у випадку невиконання однієї з названих умов. При цьому до розчину йону, що титрують, додають надлишок ЕДТА і відтитровують титрант, що не вступив у реакцію розчином іншого металу з точно відомим титром. Наприклад, для визначення Al3+, що повільно реагує з ЕДТА, надлишок титранту відтитровують розчинами солей Zn2+ або Cu2+.

Непряме титрування – для визначення аніонів, що вступають в реакцію з йонами металу, спроможними утворювати комплексонати. Наприклад, визначення SO2-4 проводять відтитровуванням надлишку йонів Ва2+, що додані для осаджування Ва SO4 , розчином ЕДТА.

♦ [2,с.193 – 199, 210 – 231,232 – 293, 314 – 329, 336 – 342, 343 - 378]; [3, с. 235 - 322].

▼ [8, т. I, гл. 7 - 13];[18].

**Фізико–хімічні методи аналізу**

Із різноманітних фізико-хімічних і фізичних методів аналізу найбільше значення мають дві групи:

1. Методи, основані на вивченні спектральних характеристик речовини.
2. Методи, основані на вивченні електрохімічних параметрів.

Загальна характеристика спектральних методів

Спектральні методи основані на явищах, що відбуваються при взаємодії речовини з різними видами енергії (електоромагнітним випромінюванням, термічною, електричною ).

До основних видів взаємодії речовин з променевою енергією відноситься поглинання та випускання ( емісія ) випромінювання. Характер явищ, обумовлених поглинанням чи вупусканням, в принципі однаковий. При взаємодії випромінювання з речовиною

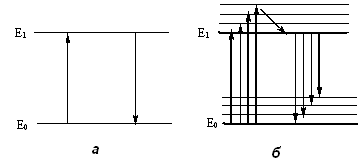
частини його ( атоми, молекули ) переходять у збуджений стан. Через деякий час ( 10-8 с) частинки повертаються у свій основний стан, випускаючи надлишок енергії у вигляді електромагнітного випромінювання. Ці процеси обумовлені електростатичними переходами у атомі чи молекулі

Енергія електронів атомів та внутрішня енергія молекул строго квантова, тобто може приймати тільки певне дискретне значення, тому перехід, з одного енергетичного стану в інше можливий у тому випадку, якщо енергія поглинаємого та випромінюванного фотона ( hv )відповідає різності енергії цих двух станів ( Е2 –Е1 ): hv - Е2 –Е1. Енергетичні переходи у атомах та молекулах суттєво відрізняються між собою.Енергетичні переходи електронів з одних орбіталей на інші обумовлені електронними переходами. Молекули володіють великими можливостями змінити свій енергетичний стан. Внутрішня енергія молекул складається з енергії електронного переходу ( Ее ), енергії коливань ( Еv ) та енергії молекул у цілому ( Еr ). Тому повна енергія молекули ( Е ), що знаходиться на певномуенергетичному рівні, є сумою:

Е =Ее + Еv + Еr.

Вся система виявляється квантовою у відповідності з трьома складниками, котрі відрізняються один від одного приблизно в 10 разів: Ее > Еv > Еr.

Енергетичний стан молекули зручно подавати у вигляді простої схеми ( мал. 10 ).Кожному електронному рівні основного Е0



Мал. 10. Схема енергетичних рівнів та електронних переходів в атомах ( а ) та молекулах та збудженого Е1 стану молекули відповідає серія коливальних , а кожному коливальному – серія обертальних рівнів. ( на мал. 10 обертальні рівні не зображені.

Молекули в електронно – коливальному збудженому стані при зіткненні з оточуючими їх атомами чи молекулами можуть втрачати частину енергії та безвипромінювально переходити на самий нижчий коливальний рівень збудженого стану. Цей процес зображений на малюнку 10 кутовою стрілкою. Потім йде випромінювання квантового світла. На мал. 10 поглинання квантів світла позначено прямими стрілками, напрямленими уверх, а випромінювання – стрілками, напрямленими вниз. Довжини стрілок пропорційні величинам енергії поглинутих та випромінених квантів hv, тобто пропорційні частотам відповідних ліній у спектрах поглинання чи випромінювання.

Електромагнітне вилучення можна характеризувати довжиною хвилі λ, котра пов′язана з частотою ν:

с

ν = —,

λ

де с – швидкість світла у вакуумі ( 2,298 ∙ 108 м/с ), частота вимірюється в герцах ( Гц ) чи обернених секундах ( с-1 ), довжину хвилі виражають найчастіше в нанометрах ( нм, 10-9 ).

Енергія випромінювання пов′язана з довжиною хвилі співвідношенням

hc

Е = ——,

λ

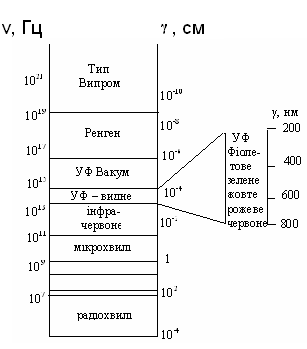
де h – постійна Планка, рівна 6,62 ∙ 10-27 ерг/с.

Сукупність усіх довжин хвиль ( частот ) електромагнітного випромінювання складає електромагнітний спектр: від γ – промінів

( короткохвильова область, фотони володіють високою енергією ) до радіохвиль ( довгохвильова область, фотони з низькою енергією

( мал. 11 ).

На практиці мають справу з випромінюванням, що характеризується певним інтервалом частот або довжин хвиль, котрий охоплює деякий інтервал спектра. Для зображення цього інтервала використовують термін інтервал випромінювання. Важливою характеристикою електромагнітного випромінювання є

монохроматичність. Світловий потік, у котрому електромагнітні хвилі мають однакову довжину хвилі, називають монохроматичним,

на відміну від поліхроматичного, що складається з хвиль різних довжин. Вибіркове поглинання атомами та моле-кулами випро-мінювання з певними ( у відповідності з енергетичними рівнями ) довжинами хвиль призводять до того, що кожна речовина володіє власним характерним поглинанням та випусканням, тобто

Мал. 11. Області електромагнітного спектра

індивідуальними спектральними характеристиками, випромінювання котрих складає основну задачу спектральних методів.

Для аналітичних цілей використовують, як поглинання випромінювання молекулами ( спектрофотометрія ) та атомами

( атомно – адсорбційна спектроскопія ), так і для випускання випромінювання молекулами ( люмінісценція ) та атомами

( емісійна спектроскопія).

Спектрофотометрія ( молекулярна адсорбціонна спектроско-пія ) заснована на вибірковому поглинанні електромагнітного випромінювання однорідними нерозсіюючими системами. Вимірюючи поглинання такої системи випромінювання

різноманітних довжин хвиль, можна отримати спектр поглинання, тобто залежність поглинання від довжини хвилі. Спектр поглинання

– це якісна характеристика речовини. За характером спектра поглинання ( особливо в інфрачервоній області ) можна ідентифікувати речовини.

Кількість поглинутої енергії пропорційна концентрації поглинаючої речовини в розчині та товщі поглинаємого прошарку. Ця залежність виражається законом Бугера – Ламберта – Бера:

А = ε lc,

де А – оптична густина, l – товщіна прошарку, c – концентрація, ε – молярний коефіцієнт поглинання (ε = А при l = 1см, та c 1 моль/л).

Оптична густина –вимірювана речовина у спектрофотометрії, вона являє собою логарифм відношення інтенсивностей падаючого та пройшовшого крізь поглинальну систему вмпромінювання . Величина ε слугує характеристикою чуттєвості: чим більше ε, тим меншу кількість речовини можна визначити. Акво-йони металів та більшості аніонів слабко поглинають випромінювання видимої області спектра (ε = 10-10000), тому їх зазвичай переводять шляхом хімічної реакції в більш інтенсивно поглинальну сполуку (як правило, комплексні, особливо з органічними лігандами), а потім проводять вимірювання. Багато органічних речовин ( гормони, амінокислоти ) інтенсивно поглинають в ультрафіолетовій області спектра сполуки з широкою смугою поглинання ( при проведенні серійних аналізів ).

Спектрофотометри здебільшого використовують для вивчення систем та у деяких випадках ( для сполук з вузькою межою поглинання) для визначення концентрації. Визначаємі концентрації- 10-5  - 10-4 М похибок складає декілька відсотків.

Атомно-адсорбційна спектроскопія заснована на вибірковому поглинанні атомів. Для переведення речовини в атомарний стан розчин зразка вприскують у полум'я чи поміщують в графітову кювету з електричним підігрівом. У результаті розчинник випаровується або згоряє, а тверда речовина атомізується. Більша частина атомів залишається у незбудженому стані або лише невелика частина збуджується з наступним випусканням вилучення:

E 1 –E2

- ——— ,

N1 = N0 ∙ A ∙ e  KT

де N1 – число атомів в енергетичному стані 1, N0 – в незбудженому стані, Т – температура, А та К – константи. При пропусканні крізь такий атомарний газ випромінювання атоми поглинають фотони з енергією, відповідаючою переходу зі стану Е0 у збуджений, наприклад, Е1 ( тобто резонансне випромінювання ).

Поглинання світла атомами східно з з поглинанням електромагнітного випрпомінювання йонами та молекулами у розчині. Але спектри поглинання атомів складаються з вузьких ліній ( ≈ 10-2 нм ), тоді як спектри молекул – з широких смуг ( 1-100 нм). Це пояснюється , по-перше, більш складною будовою молекул, по- друге, взаємодією їх з розчинником. У результаті число можливих енергетичних переходів в молекулах більше, аніж у атомах, та окремі лінії зливаються у смуги. Не існує апаратури для отримання випромінювання з такою тонкою хроматизацією, як ≈ 10-2 нм, тому в атомно-адсорбційній спектроскопії використовують джерело випромінювання, що випускає резонансне випромінювання ( лампи з полим катодом, котрий виготовляють з певного металу).

Метод достатньо селективний. Похибка 1- 5%. Недоліком є необхідність окремого джерела випромінювання для кожного певного елемента.

Атомно–емісіонна спектроскопія заснована, на вимірюванні інтенсивності світла, що випромінюється збудженими атомами. Джерелом випромінювання може бути полум′я,заряд, дуговий розряд. Полум'я є зручним джерелом збудження, широко використовуємого на практиці, особливо для визначення лужних та лужноземельних елементів.

Для отримання спектрів випускання пробу порошку чи розчина вводять в джерело збудження спектра ( наприклад, полум'я газової горілки ), де відбувається розчинення речовини в газоподібний стан та частковий розпад на атоми чи молекули типа МеО чи МеОН.

Випромінюване світло потрапляє в монохроматор, де розпадається на окремі спектральні лінії.

За характерним випромінюванням у видимій області спектра визначають S-елементи (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, B). Найбільшою чуттєвістю володіє реакція на натрій, котрий визначається як домішок у воді, газі реактивах.

В таблиці 4 наведені основні лінії та смуги спектрів елементів, що спостерігаються у полум′ї світильний газ-повітря.

Та б л и ц я 4

Довжина хвиль та забарвлення полум′я

| елемент | довжина хвилі, нм | забарвлення лінії, смуги |
| --- | --- | --- |
| Li  Na  K  Ca  Sr  Ba | 670  590  769  544; 622  605  Група ліній в області 655 -688  510-580  група досить слабких ліній | карміново –червона  жовта  темно-червона  зелена та червона  (розміщені симетрично відносно лінії Na )  оранжева  карміново – червоні  зелені |

Інтенсивність вибраних ліній, що є характеристиками для визначаємого елемента, региструють за допомогою фотоелемента, що поєднаний з електровимірювальним приладом. За допомогою метода емісінної фотометрії полум′я можна визначати лужні та інші метали в біологічних та медичних об′єктах, грунтах, воді, у склі та інших зразках.

Чуттєвість метода залежить від природи визначаємого елемента та висока для лужних металів ( до≈ 10-7 %). Похибка досить висока ( 10-15%).

Люмінісценція заснована на випусканні випромінювання збудженими молекулами ( атомами, йонами ) при переході їх у основний стан ( через ряд проміжних станів). Джерелами збудження люмінісценції можуть слугувати ультрафіолетове та видиме вилучення ( фотолюмінісценція), катодні промені (катодолюмінісценція), енергія хімічних реакцій (хімілюмінісценція).

Енергія випромінювання ( люмінісценція, Ел ) менше поглинаємої енергії (Еп), так як частина поглинутої енергії ще до початку випромінювання перетворюється у теплову: Ел < Еп ( мал.

10 б). Так як

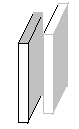
hc hc

Ел = —— та Ел = —— ( де λл та λп – довжина хвилі люмінісцен

λл λп ції та поглинання світла, відповідно), то λл> λп, Відповідно, світло люмінісценції має більшу довжину хвилі, ніж світло, поглинуте при збудженні, тому речовини, що поглинають ультрафіолетові випромінювання, можуть люмінісцировать у видимій області спектра.

Люмінесцентні реакції володіють високою чуттєвістю, значно перебільшуючою чуттєвість аналітичних реакцій.

Для підвищення селективності люмінісцентних реакцій, особливо при використанні органічних реагентів, використовують звичайні засоби( маскування, зміна рН, та інше ).

Люмінісценцію можна використовувати як для визначення речовин, так і для кількісного визначення, оскільки інтенсивність люмінісценції пропорційна концентрації.

♦[9]; [8, т.2, гл. 22-25]; [19]; [7].

Електрохімічні методи

Електрохімічні методи засновані на процесах, що відбуваються або на електродах, або у міжмолекулярному просторі. Більшість методів, найбільш часто використовуються в біологічних дослідженнях, відносяться до першого з трьох типів.

Електродний процес – гетерогенна реакція, що полягає у переносі, заряджених частин ( йона, електрона ) через межу розподілу двох співпадаючих електропровідних фаз. В результаті такого переноса на поверхні електрода виникає різність потенціалів, що у свою чергу обумовлене утворенням подвійного електронного шару. Як усілякий рівноважний процес, електродна реакція з плином часу приходить до електрохімічної рівноваги, при котрому її швидкість в обидвох напрямах однакова. З цієї причини електричний струм крізь межу розподілу фаз не протікає, та на електроді встановлюється рівноважний потенціал.

Вимірювання величин рівноважних електродних потенціалів входить до задачі потенціометричного методу аналіза. При цьому складають електрохімічну комірку з двох напівелементів. Один з них містить індикаторний електрод, інший – електрод порівняння. Компенсаціонним методом вимірюють фактично потенціал електрохімічно ізольованого індикатора електрода відносно електрода порівняння, тобто ЕРС гальванічного елемента у відсутності струму у ланцюзі.

При проходженні струму в електрохімічній комірці спостерігається відхилення величин електродних потенціалів від їх рівноважних значень. В силу ряда причин виникає так звана поляризація електрода. Явище поляризації електрода використовують у ряді електрохімічних методів, насамперед в полярографії.

У тих випадках, якщо визначаєма речовина кількісно піддається електролізу та є можливість виміряти кількість електрики, витраченої на це електроперетворення речовини використовують кулонометричний метод аналіза.

Іонометрія

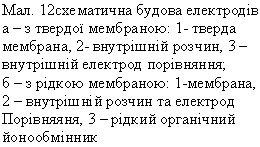
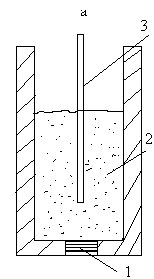
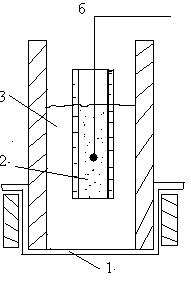
Електродні процеси надзвичайно багатообразні. Їх можна класифікувати у відповідності з механізмом наступним чином:

1) процеси, що відбувається з переносом електронів, особисто електрохімічні процеси. У цьому випадку електрод володіє електронною провідністю.

2) процеси, пов′язані з перенесом йонів. При цьому електроду притаманна йонна провідність. Таким властивостями володіють йоноселективні мембранні електроди, що широко використовують у наш час в йонометрії. Мембрана, як правило, проникаюча для одного чи декількох типів йонів, що забезпечує її достатньо високу селективність. В той же час, знайшовши необхідний матеріал, можна скласти мембранний електрод, обернено функціонуючий відносно будь – якого типа йонів.

Йоноселективні електроди конструюються на основі різноманітних речовин неорганічного, органічного та природного походження: моно- та полікристалів, різноманітних осадів та деяких мінералів, скла, хелатів, рідких та твердих йонообмінників, макроциклічних сполук, наприклад, антибіотиків, ферментів та інше. Нараховується близько 30 типів різноманітних мембранних електродів, більше половини котрих використовують для дослідження складних систем. Область використання йонометрії дуже вклика. До неї відносяться насамперед, рН – метрія – визначення

рН у різних неорганічних, органічних, біологічних та інших системах. А також методи встановлення концентрації багатьох катіонів та аніонів, що містяться у розчинах, у тому числі природного характера. Тому йонометрія стає незамінним інструментом при контролі технічної сировини та технологічних процесів, що забруднюють навколишнє середовище, біохімічних, медико-біологічних, клінічних дослідженнях, аналізі природних та стічних вод, в геології, грунтознавстві, агрохімії, океанології та інше.

Йоноселективні електроди зручні для здійснення постійного безперервного контролю за зміною концетрацій випромінюваних компонентів, за дистанційного керування процесами. Розробка надійних мембранних електродів селективних до йонів Na+, K+, Ca2+, призвела до можливості випромінювати такі фізіологічні процеси,як дифузія йонів через нервові та м'язові мембрани, коагуляція крові, внутрішня секреція,функції ферментів, утворення кісток, виділення гормонів з ендокринних залоз, та інше. Фторид – селективний елктрод використовується для визначення вмісту фторида 

у питній воді, у зубній пасті, фармацевтичних препаратах, слині, сечі,зубах, кістках, вітамінах, добривах та багатьох інших мінералах. Спеціальні ферментні електроди необхідні для аналізу біологічних рідин на сечивину, глюкозу, амінокислоти та інше.

Йоноселективні мембранні електроди систематизують за різноманітними класифікаційними показниками: за агрегатним станом, призначенням, типам активного компонента, механізму йонного переноса. Зазвичай розрізняють два типи мембранних електродів ( мал.12 ):

1. Електродні системи з твердими мембранами
2. електродні системи з рідкими мембранами.

У свою чергу тверді мембранні електроди можуть бути гомогенними та гетерогенними. Гомогенні конструюють на основі моно- та полікристалів: наприклад, Zaτ (τ – селективний електрод ). Гетерогенні – складаються з активної електродної речовини. поміщеного до інертного носія. Активним компонентом можуть бути кристалічні речовини, мінерали, хелати, тверді йонообмінники.

Рідкі мембранні електроди являють собою розчин електродно- активної речовини ( хелат, йонообмінник, біологічно активна речовина) в органічному розчиннику. Органічна фаза замкнена у підходячу трубку та віддалена від водного досліджуємого розчина напівпроникною інертною мебраною.

Незалежно від типа мембрани, поведінка йонселективних електродів підпорядкована одним і тим самим принципово загальним закономірностям. Різниця заключається у деталях механізму переносу йонів, котрий складається з двох стадій: 1) переніс йона крізь межу розподілу двох фаз ( розчин – мембрана ), 2) переміщення йона чи заряду внутрі мембрани.

В загальному випадку, якщо напівпроникаючу мембрану помістити між двома розчинами електроліта, то через неї дифундують відповідні йони до тих пір, доки не встановиться електрохімічна рівновага. За законами мембранної рівноваги створюється різниця в концентраціях йонів ( припустимо катіонів, що містяться у розчинах,які розділяються мембраною, розчинах ), що призводить до різниці потенціалів, що має назву мембранний потенціал Ем:

. RT a1

Ем = К + ——— ln—,

Zi τ a2

де Zi – зарад потенціалвизначаємого йона; a1 та a2 – його активності в двох розчинах, до чого a1 > a2.

Якщо один з розчинів – стандартний та активність йонів в ньому постійна ( зазвичай зовнішній розчин ), то величину Ем можна виразити

RT

Ем = К + ——— ln аі.

Zi τ

Тверда мембрана складається з активної речовини з фіксованими йоногенними групами,що містять йоновмісні вузли чи центри, в котрих розміщені йони.

Йонообмінна теорія мембранних електродів була розроблена спочатку для скляного електрода.

Ця теорія виходить з пропозицій, що мембранний потенціал виникає в результаті йонообмінного процесу, що відбувається на межі розподілу : мембрана, m ( скло )- розчин, S:

Ii(m) + Ij(s) ↔ Ii(S) + Ij(m).

Рівноважний мембранний потенціал у розчині, що містить основний визначаємий йон Ii та побічний - Ij, описується рівнянням:

RT uj

EM = const ± —— ln (ai + — Kіj aZj/Zi),

Ziτ ui

де ui та uj – рухомості йонів у фазі мембрани; Кіj – константа йонного обміну; ± - в залежності від того, який обмін відповідно відбувається - катіонний чи аніонний. Член ui/uj виражають однією величиною К чи Кі/j, називається коефіцієнтом селективності мембранного електрода. Чим менший цей коефіцієнт, тим більш селективна мембрана до основних потенціалвизначаючих йонів.

Найбільша різниця рідких мембран полягає у тому, що вони містять рухомі йоногенні групи. Дію такої мембрани наведено на мал. 13. Катіони А+ та В+ вільно проникають у мембрану. Органофільні аніони R- затримуються в мембрані і зазвичай орієнтовані таким чином,що полярні групи молекул

( наприклад, - СООН, - РООН) напрямлені у сторону водної фази. Аніони Х- практично не потрапляють з розчину в мембрану.

Теорія винекнення потенціала у випадку рідких мембран базується на законі розподілення речовини між двома незмішуваними рідинами

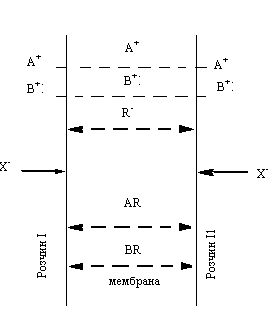
Рівняння мембранного потенціала має наступний вигляд:

RT DB UB

EM = const + —— ln (aA + —— —— ∙ aB),

Τ DA UA

Таким чином, у випадку рідких мембран найважливішим параметром селективності є співвідношення коефіцієнтів розподілення визначеного та побічного йона.

Основними характеристиками йоноселективних електродів є наступні:

1) основна електродна функція – зворотність мембранного електрода відносно основних потенціал-визначаємих йонів – виражається залежністю ЕМ = f (pai) та графічно являє собою пряму з кутовим коефіцієнтом або рівним теоретичному значенню RT/Ziτ ln10

чи декілька що відхиляється від останнього ( електроди з «неповною фунуцією» ).

2) селективність електрода обумовлена впливом на електродну функцію побічних йонів;

3) час життя електрода;

4) час відгуку – тривалість встановлення значення рівноважного потенціала;

5) стабільність показників електрода;

6) поляризація - стійкість його показників за наявності потоків у ланцюгу.

Розглянемо найважливіші типи йоноселективних електродів

Скляні електроди. Скляний електрод займає проміжне положення між твердими та рідкими мембранами. Скло, що використовують для його виготовлення повинно мати певний хімічний склад та володіти спеціальними фізичними властивостями. Крім давно відомих скляних електродів, функціонуючих як водневі, створюються цінні сорти скла для виготовлення електродів, чуттєвих до йонів Na+, K+, NH4+, Cs+, Ag+, Tl+, Li та інше.

За структурою скло – тримірна решітка, побудована з кремнійкисневих ланцюгів. Порожнини у такій решітці зайняті катіонами ( наприклад, лужних металів ), що утримуються електростатичними полями сусідних йонів кисню. Ці катіони можуть зворотньо заміщуватись. Тому скляна мембрана провідна виключно для катіонів та функціонує, як катіонообмінник.

Скло, що містить SiО –обмінні центри, володіють сильним електростатичним полем та значною схожістю з водневим катіоном. Напроти, натрійалюмосілікатне скло з АlОSi –центрами, що мають менш сильне електростатичне поле, виявляють більшу спорідненість з катіонами металів. Переміщення йонів відбувається лише в поверхневому гідротованому прошарку скла. Схему гальванічного елемента, до складу котрого входить скляний електрод, можна зобразити:

Електрод НСl внутріш- сухий зовнішній дослід- елект-

порівняння (0,1М) ньо гідра- прошарок гідратова- жуваний род

тований ний проша- розчин порів-

прошарок рок нянняІІ

мембрана

ЕРС отриманого елемента складається з алгебраїчної суми потенціалів, що виникають на окремих поверхнях розподілу фаз та може бути записано в скороченій формі:

ЕРС = К + V рН .

До величини константи К входить так називаємий потиенціал асиметрії (декілька одиниць мВ), що виникає через різні властивості внутрішнього та зовнішнього прошарків скла. Тому при роботі з скляними електродами потрібно їх градуювання за стандартними буферними розчинами.

Тверді мембранні електроди з кристалічних матеріалів

( монокристалів, змішаних кристалів, полікристалічних речовин та

інше) володіють достатньо високою йонною провідністю та селективністю. Це зумовлене тим, що у вузлах кристалічної решітки розміщуються йони певного заряду та розміру, заміщені лише відповідними за даними чинниками йонами. Йонний обмін може бути пов'язаний з хемосорбцією та ізоморфним заміщенням, а переніс заряду у кристалі відбувається за рахунок дифектів кристалічної решітки, коли вакансії займаються вільними сусідніми йонами. Механізм функціонування подібних мембран досить простий, та, як правило, вони володіють теоретичною йонною функцією. До них висувають певні вимоги: мембрани повинні бути механічно простими, хімічно стійкими та володіти малою розчинністю. В якості прикладів можна навести наступні мембрани.

Фторид-селективний електрод з LaF3 з доданим εuF2володіє високою провідністю за рахунок великої рухомості йона F- в кристалічній решітці. Фторидна функція зберігається в межах 10-6 – 100 г-йон/л F-, на котру не впливають йони Cl-, Br-, NO3-, SO42-Найбільший вплив виявляють йони ОН- (КF-/OH- =10-1 ). Відхилення, спостерігаються у кислому середовищі, обумовлені утворенням HF та HF2-.

Ag+ чи S2- -селективна мембрана у вигляді стиснутої капсули на основі Ag2S провідна за рахунок йонів Ag+ та дозволяє визначити в 10-8 г-йон/л Ag+ чи S2-.

Г- - (Cl-, Br-, І- ), СN-, SСN –селективні електроди виготовляютьдиспергіруванням відповідних солей у Ag2S ( для СN- використовують AgІ ). Аналогічно, на основі Ag2S з додаванням відповідного сульфіда розроблені М2+ (Рb2+, Cd2+, Cu2+ ) – мембранні елекроди.

У геторенних мембранних електродах нерозчинний осад (AgГ) заточений в інертний зв'язуючий твердий матеріал ( силіконовий каучук ). Це – осадочні мембранні електроди. До рідких мембранних

електродів відносяться Са2+ -селективна мембрана на основі додецилфосфата кальція в діоктилфталаті. Електронна функція зберігається у межах 10-5 – 10-1 г-йон/л. Коефіцієнти селективності складають 10-4 відносно йонів Na+, K+, NH4+ та 1,5 ∙ 10-2- Mg2+

Рідкі йонообмінники на основі високомолекулярних сполук тетра-алкіламонію, -фосфонія, -арсонія загальної формули R4Э-Аn(Э-N, Р, As, An – різноманітні аніони неорганічних кислот) слугують

електродним матеріалом для виготовлення багаточисельних аніон-селективних мембран. Так, мембрана з тетрадециламонія рекомендована для визначення NО3- ( 10-6 – 2 ∙ 100 г-йон/л ) в присутності 100-1000-кратного надлишка багатьох аніонів, з трикаприлметиламонію – для СО32- ( 10-6 – 10-1 г-йон/л) з коефіцієнтом селективності 10-2 ( до Cl-, SО42-, НРО42- ).

Особливий інтерес заслуговують мембранні електроди, засновані на використанні «нейтральних носіїв» - макроциклічних молекул (поліефірів), наприклад антибіотиків (валіноміцин). Молекула останнього, виконуючі роль сольватної системи навколо катіона, є споріднена з К+ за рахунок координації 6-ти карбонільних кисневих атомів. Калієва функція виконується у диапазоні концентрацій 10-6 – 10-1 г-йон/л з коефіцієнтами селективності: КК/Na

= 10-4; КК/Са та Мg = 5 ∙ 10-3; КК/NH4 = 2 ∙ 10-2.Валіноміциловий електрод, так само, як і Са2+ -електрод, широко використовується біологами та медиками для дослідження різних біохімічних систем,фізіологічних розчинів та інших біологічних об'єктів.

Більш зручним та надійним у роботі стали плівкові чи матричні електроди, виготовлені на основі тих самих матеріалів, що й рідкі мембрани. Для отримання достатньо еластичної механічно міцної плівки розчинник, у котрому розчинений йонообмінник, повинен бути одночасно пластифікатором полімерної речовини з йоно-обмінником. Так, полівінілхлоридна матриця, що пластифікована трибутилфосфатом, селективна до йонів Са2+. Плівковий калієвий електрод на основі валіноміцина володіє більшою стійкістю й тривалістю дії ( до 3-6 місяців).

Ферментні електроди являють собою електродні пристрої, що дозволяють встановлювати концентрацію речовини, що бере участь у ферментативних реакціях. Для цієї мети поверхню йоноселективного електрода, наприклад скляного, покривають плівкою геля чи полімера з ферментом. При зануренні такого електрода в

досліджуваний розчин, що містить субстрат, останній проникає у гель. У результаті протікає реакція, що каталізується ферментом, з утворенням продуктів, один з котрих - потенціалвизначаємий компонент. Так, визначають вміст сечовини у розчині, використовуючи реакцію

уреаза

(NH2)2CO + 2H2O + H+ → 2 NH4+ + НСО3-

буферний

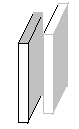
розчин рН 7

та використовуючи NH4+ -селектиний електрод. Подібним чином вивчають процеси окислення амінокислот.

Якщо у ході ферментативної реакції змінюється рН середовища, то можна використовувати звичайний скляний електрод, чуттєвий до Н+. Створення ферментних електродів відкриває більші можливості у вивченні відповідних процесів, оскільки багато ферментів каталізують перетворення речовин досить вибірково. У зв'язку з цим можна здійснити визначення окремих речовин, що знаходяться у суміші з близькими хімічними та біологічними властивостями.

Біологічні мембрани. Мембранні процеси широко використовуються у живій природі. Живим системам властиві різні фізико-хімічні механізми переноса розчинника та розчинених речовин. Одне з явищ – «активний транспорт» - здійснюється тільки в живих мембранах. Природні мембрани різні за складом, структурою, вибірковістю, призначенням. Так, клітинні чи плазменні мембрани відділяють внутрішню частину клітини від зовнішнього середовища. При цьому мебрани володіють вибірковою проникністю, у результаті чого склади розчинів внутрі та зовні клітини різні. Перенос речовини через мембрану підпорядковується електрохімічним закономірностям. Відповідно, аналогічно штучним у живих мембранах відбувається нерівномірне розподілення йонів, що викликає проявлення електричних мембраннних потенціалів, що мають важливу фізіологічну дію. Властивість деяких мембран концентрувати йони. Наприклад, у деяких морських птахів мембрани носових сольових заліз здійснюють переніс NаCl з внутрішніх тканин в таких високих концентраціях, що з кінця клюва капає 5%-й розчин солі.

Вивчення мембранних явищ на живих організмах – складна наукова задача. Створення моделей клітинних природніх мембран, використання живих тканин для розробки мембранних біоелектродів дозволяє здійснювати модельне дослідження йонного перенесення через мембрани та його значення в елементарній природі основних біологічних процесів.

♦[2, с. 421 – 432, 452 – 457, 458 – 483, 492 - 497];

[5, с. 42 - 162];

[9, с. 150 – 170, 316 – 344, 351 - 357]; [11, с. 269-283];

[8, т. 1, гл. 17]; [20].

Р о з д і л IV. МЕТОДИ РОЗПОДІЛЕННЯ.

Властивості речовин рідко бувають специфічними. Для усунення впливу на результати вимірювання сторонніх речовин використовують два прийоми: 1. Введення у систему речовин, що повязують заважаючий компонент (маскування). 2. Фізичне відділення заважаючого компонента шляхом переведення його компонента в іншу фазу. Останній прийом заснований на розподіленні компонентів суміші між двома фазами,котрі потім відділяють один від одного механічно. Кількісно розподілення компонента між фазами 1 та 2 зображується коефіцієнтом розподілення D. Наприклад. для компонентів А та В:

СА(1) СВ(1)

DА = ——— та DВ = ———.

СА(2) СВ(2)

Повнота розподілення виражається коефіцієнтом розподілення

DА

λ= ———.

DВ

Для вдалого кількісного розподілення двух компонентів необхідно, щоб їх коефіцієнти розподілення відрізнялися в 105 разів, але при цьому DА ∙ DВ ≈ 1.

| DА DВ γ DА ∙ DВ результат |
| --- |
| 1 ∙ 107  1 ∙ 109 105 107 розподілення немає  1 ∙ 10-2 1 ∙ 10-7  105 10-9 - / -  1 ∙ 10-3 1 ∙ 10-2 105 1 розподілення повне |

Повноту вилучення в будь – яку фазу виражають також фактором вилучення R:

Х1

R = ———,

Х0

де Х1 – кількість речовини, що перейшла у фазу 1, Х0 – вихідна кількість речовини. Існує багато методів розділення, серед котрих найбільш відомі осадження, відгонка, екстракція, хроматографія. Зупинимось детальніше на двох останніх.

Екстракція

Одним з найбільш поширених та розповсюджених методів розділення та концентрування речовини як органічного, так і неорганічного походження є екстракція. В ході систематичного аналізу екстракція слугує однією з стадій виділення одного чи декількох компонентів суміші. У сполученні з іншими методами, особливо з фізико-хімічними, екстракція є надійним методом ідентифікації компонентів складних систем. В якісному аналізі екстракцію комбінують з утворенням забарвлених сполук, розчинених в екстраногенті.

Метод екстракції заснований на законі розподілення Нернста. Речовина А, розчинна в двох незмішуваних розчинниках, наприклад у воді та будь-якому органічному розчиннику, розподіляється між ним в певному співввідношенні. При співпадінні фаз відбувається переніс речовини з однієї фази в іншу. Концентрація в одній фазі збільшується, в другій – зменшується;: при певному співвідношенні встановлюється динамічна рівновага:

АВ ↔ Ао.

Константа цієї рівноваги виражається за законом діючих мас:

[А]С

КD = ———,

[А]В

де КD – константа розподілення, [А] – рівноважна концентрація речовини А в органічній та водних фазах при умові, що в обох фазах речовина А знаходяться в одній та тій самій формі.

Якщо не приймати до уваги форму речовини в тій чи іншій формі, то

САо

D = ——

САв

де D – коефіцієнт розподілення, а САо та САв – загальна концентрація речовини у фазах.

Іншою важливою характеристикою екстракції є ступінь екстракції ( або вилучення ) R – відношення кількості Q речовини в органічній фазі до загальної кількості речовини в системі:

САо VО ∙ 100

% R = ——————,

САо VО + САв Vв

VО та Vв - об'єм органічної та водної фази відповідно. Величина R пов'язана з коефіцієнтом розподілення співвідношенням:

D ∙ 100

% R = —————.

D + Vв/VО

Універсальною характеристикою екстракції слугує константа екстракції КЕКС, константа рівноваги гетерогенної екстракційної реакції.

Для вдалої екстракції необхідне виконання ряда умов:

1. Екстракційна сполука повинна краще розчинятися в органічній фазі, ніж у водній.
2. Екстрагуюча сполука повинна бути незаряджена.
3. Об'єм екстрагованих молекул повинен бути великий
4. В екстрагованій сполуці повинні по можливості бути відсутні гідрофільні групи ( ОН-, -СООН ).

Екстракційні системи можна класифікувати за механізмом процесу.

Механізм фізичного розподілення. За цим механізмом екстрагують неорганічні речовини з ковалентним зв'язком, котрі ні з одним з розчинників не утворють хімічних сполук. Розподілення такої

речовини між двома фазами є суто фізичним явищем – переносом під дією сил Ван – дер –Ваальса. Прикладом може слугувати екстракція Br2, I2, HgCl2,, HgI2, AsCl3, AsBr3, GeCl4 та інше хлороформом, чотирьоххлористим вуглецем та іншими екстрагентами.

Сольватний механізм. За сольватним механізмом екстрагуються речовини, котрі утворюють з органічними розчинниками сполуки, що мають назву сольватів. У якості прикладів можна навести екстракцію ряда йонів ( NO3-, Br-, SCN-, ClO4- та інше) трибутилфосфат ( С6Н9О )3РО.

Гідратно-фосфатний механізм. За цим типом екстрагують комплексні металокислоти, склад котрих виражається загальною формулою НХ[МLу], та мінеральні кислоти. Екстрагентами слугують розчинники, здатні протонувати. До них відносяться спирти, кетони, прості та складні ефіри. Екстрагована сполука складається з катіон-ної частини – гідратованого та сольватованого протона та аніонної частини – аніона кислоти. За гідратно- сольватним механізмом

екстрагуються такі йони, як залізо (ІІІ), сурьма (ІІІ) та (V), золото (ІІІ) та інше з розчинів соляної кислоти високої концентрації.

Екстракція йонних асоціатів ( йонних пар ). За цим типом екстрагують сполуки амінів з аніонами ( MnO4-, ReO4-,) [SbCl6]-, [Zn(SCN)4]2- та інше, котрі розчиняються в багатьох органічних розчинниках.

Екстракція внутрішньокомплексних сполук ( хелатів ). Більшість хелатів малорозчинні у воді, але добре розчинні у органічних розчинниках.

Реакцію екстракції можна навести так:

МВn+ + nHLo ↔ МLno + nHB+

Константа екстракції виражається наступним чином:

[МLn]o [Н+]Вn

КЕКС = ——————

[Мn+]B [HL]On

Якщо знехтувати утворенням у водній фазі комплексних форм і вважати, що концентрація метала у водній фазі рівна [Мn+], то:

[МLn]o

D = ————.

[Мn+]B

Відповідно,

[Н+]Вn

КЕКС = D ————,

[HL]On

або

[HL]On

D = КЕКС ———.

[Н+]Вn

Звідси випливає, що коефіцієнт розподілення та, відповідно, ступінь екстракції залежить від кількості реагента в прошарку органічного розчинника та від рН водного розчину. Вплив рН на екстракцію хелатів широко використовується при розділенні йонів металів.

Найчастіше використовують такі реагенти, як дитизол, 5-оксихінолін, диетилцитіокарбомінат натрія, ацетилацетон,та інше. Більшість реагентів є груповими. Вибірковість виявлення можна підвищіти, регулюючи рН середовіища, концентрацію реагента та природу органічного розчинника, а також використовуючи

маскування. В якості маскуючих речовин використовують ЕДТА, тартрати, цитрати, фториди та інше.

Хроматографія

Хроматографія – універсальний та ефективний фізико-хімічний метод розділення сумішей сполук. Використовують у різноманітних областях науки та техніки для розв'язання наступних основних задач:

1)розділення складних систем різноманітного органічного та неорганічного характера на складові компоненти ( наприклад, виділення рослинних та тваринних пігментів );

2)концентрація речовин з дуже розведених розчинів

( наприклад, мікроелементів з природною ( морською) водою, грунтом, бідних гірських порід та інше );

Речовини при хроматографуванні не змінюються хімічно, що є важливим при багатьох біологічних дослідженнях. Засновником

метода хроматографії був російський біолог М. С. Цвєт, що розділив хлорофіл на складові. Сучасні хроматографічні методи дозволяють не тільки розділити речовини, але й виявити їх, ідентифікувати та визначати.

Будь – який хроматографічний метод заснований на розподіленні речовин між двома фазами, з котрих одна нерухома

( стаціонарна ), інша переміщується відносно першої ( рухома ). Компоненти суміші разом з рухомою фазою проходять через нерухому та, завдяки різниці в відносних швидкостях переміщення, розділяються. Розподілення речовин пов'язане з сорбціонно-десорбціонними процесами та можливе у тому випадку, якщо стаціонарна фаза-сорбент – володіє різноманітною сорбційною здатністю по відношенню до кожного компонента при цьому під сорбцією розуміють будь-який процес, пов'язаний з накопиченням того чи іншого компонента в нерухомій фазі чи на межі розподілу фаз. Таким чином, різновид в поведінці окремих компонентів полягає у тому,що вони переміщуються з неоднаковою швидкістю та, відповідно, за один і той самий час проходять різні проміжки шляху ( тобто мають різний час утримування ).

Хроматографічні методи класифікують за різними чинниками ( природі фаз, механізму розділення, техніки виконання та інше).

Нерухомую фазою може бути тверда речовина, рідина, нанесена на твердий носій, чи гель. Рухомою фазою – рідина чи газ. За агрегатним станом рухомої фази хроматографія розділяється на рідинну та газову. В залежності від природи твердої фази розрізняють газо-твердофазну та газо-рідинну хроматографію, а також рідинно-твердофазну та рідинно-рідинну.

За механізмом процеса розподілення розрізняють адсорбційну, розподільчу, йонообмінну, йонну, осадкову, та гель-фільтруючу хроматографію.

Хроматографічні методи з рідкою рухомою фазою на практиці розрізняють за технікою виконання,.в залежності від того, поміщена нерухома фаза у колонку ( колоночна хроматографія ), нанесена у

вигляді прошарку на пластину, ( тонкошарова хроматографія ) чи розподілена у вигляді плівки на папері ( паперова хроматографія ).

Розчинник, що проходить через колонку, називається елюєнтом, процес переміщення речовини з елюєнтом –

елюєнтуванням. В результаті утворюються окремі хроматографічні зони компонентів суміші, тобто хроматограма.

Розглянемо більш детально два види хроматографії, що має найбільше значення в неорганічному аналізі та відрізняється простотою виконання.

Йонообмінна хроматографія заснована на обмінній сорбції. При пропусканні розчину, що містить електроліти, через сорбент, має назву йонообмінника. Відбувається зворотній обмін йонів розчину,на йони, що входять до складу йонообмінника. Розділення йонів пов'язане з різною здатністю обміну йонів розчину, що проходить через йонообмнник. Йонообмінні матеріали можуть бути, як органічного так і неорганічного походження. Вони діляться на катіоно- та аніонообмінники, котрі здатні до обміну катіонів та аніонів, відповідно. Йонний обмін – це зворотній та стехіометричний процес. Реакцію обміну між йонами одного заряду схематично можна записати:

А + В' ↔ А' + В,

Де А та В – йони рухомої форми,

А та В – у фазі йонообмінника.

У відповідності з законом діючих мас константа йонної рівноваги:

а'А аВ

Кобм = ——— , де

аА а'В

аА аВ – активності йонів у рухомій фазі;

а'А а'В – активності йонів у фазі йонообмінника.

Поміняв активності з рівноважними концентраціями, отримаємо:

[А'][В] γ'А γВ γ'А γВ

Кобм = —————— = КА/В ———,

[А][В'] γА γ'В γА γ'В

де КА/В – коефіцієнт селективності, що характеризує відносну спорідненість йонів до йонообмінника.

Встановлені ряди спорідненості йонів ( сорбційні ряди ) по відношенню до певного типу йонообмінників. Наприклад, для йонів

однакового заряду здібність сорбування збільшується зі зменшенням розміру гідратованого йона:

* 1. Li+ < Na+ < K+ = NH4+< Rb+ < Cs+ < Ag+;
  2. Hg2+ < Cd2+ < Mn2+ < Mg2+ < Zn2+ < Ca2+ < Pb2+ < Ba2+.

Йони різних зарядів розміщені за спорідненістю в наступному порядку:

Na+ < Ca2+ < Al3+ < Th4+.

Розподільча хроматографія заснована на різниці розподілення окремих компонентів між двома незмішуваними рідкими фазами – рухомою та нерухомою. Нерухома фаза утримується на поверхні інертного носія, поміщеного у колонку. Аналізуючу пробу вводять у колонку та здійснюють переміщення за допомогою рухомого компонента. При цьому відбувається перерозподілення кожного компонента між двома рідкими фазами у відповідності з його коефіцієнтом розподілення : D = CH/CП, де CH та CП – концентрації компонента в рухомій та нерухомій фазах, відповідно.

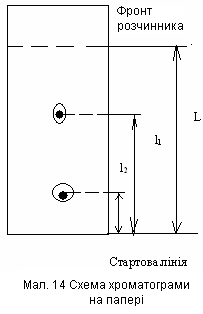
Паперова хроматографія, відноситься до розподільчої хроматографії. Інертним носієм є спеціальна хроматографічна бумага з певними заданими властивостями. Стаціонарною фазою слугує вода, адсорбована на поверхні бумаги, рухомою – зазвичай органічний розчинник, що не змішується з водою. Розподілення компонентів засноване на явищі адсорбції. Нанесені на папері розділені компоненти переходять у рухому фазу та внаслідок капілярності паперу переміщуються з різними швидкостями у відповідності з коефіцієнтом розподілення кожного з них. В початковий момент хроматографування деяка частина речовини з паперу переходить у рухому фазу. Коли органічний розчинник досягає ділянки паперу, що не містить розчиненої речовини, знову відбувається переразподіл: з

органічної фази речовина переходить у воду, фіксовану на папері. У результаті відбувається концентрування кожного компонента в окремій ділянці паперового листа – утворення відповідної зони окремого компонента на хроматограмі.

Переміщення зони хроматографованого компонента встановлюється за величиною коефіцієнта Rf, рівного відношенню швидкості руху зони до швидкості руху фронта розчинника.

На практиці величину Rf визначають як відношення зміщення зони

( l ) до зміщення фронта розчинника ( L ) ( мал. 14 ).

Величина Rf залежить від багатьох факторів: від типа хроматографічної бумаги, від природи речовини, склад у рухомої фази, умов експеремента та інше. При постійності усіх параметрів хроматографування значення коефіціента Rf визначається лише індивідуальними властивостями кожного компонента. Чим більша різниця у величинах тим ефективніше метод їх розподілення. Це може бути використане для розділення та виявлення катіонів в невиликих групах, що отримані методом осадження з використанням будь-яких схем. Необхідно знати лише значення величини Rf катіонів у системі розчинників ( табл. 4). Ефективність паперової хроматографії залежить також від вибірковості та чуттєвості реакції, що використовуються для виявлення компонента. Зазвичай використовують реагенти,що утворюють з певними катіонами забарвлені сполуки.

Т а б л и ц я 4

.Значення Rf деяких катіонів

( рухома фаза – суміш НCl та ацетону )

| катіони Rf | катіони Rf |
| --- | --- |
| Cr3+ 0,02  Ni2+ 0,13  Al3+ 0,15  Mn2+ 0,25  Co2+ 0,54 | Pb2+ 0,70  Cu2+ 0,77  Zn2+ 0,94  Cd2+ 1,0  Fe3+  1,0 |

Методика роботи

Мета роботи: на основі величини Rf та характерного забарвлення зон визначити катіони, що присутні в:

1) Al3+ Mn2+ Pb2+;

2) Cr3+ Al3+ Cu2+;

3) Cr3+ Ni2+ Pb2+;

4) Cr3+ Co2+ Cu2+;

5) Mn2+ Co2+ Cu2+;

6) Ni2+ Co2+ Cu2+; Cd2+;

7) Ni2+ Co2+ Pb2+ Zn2+;

8) Ni2+ Mn2+ Pb2+ Zn2+;

В пробірку вносять по одній каплі розчинів хлоридів відповідних катіонів. Катіони свинцю вводять увигляді розчину нітрата. Розчин може бути з осадом.

Розподілення методом паперової хроматограї проводять у зачинених камерах, так як необхідно уникати випаровувань розчинника з смуги паперу. Можна використовувати циліндр з притертою кришкою, до котрої за допомогою гачка прикріплюють хроматографічний папер шириною 2 см та довжиною 20 см.

Система розчинників ( НCl-ацетон ) повинна бути внесена в циліндр хроматографування для насичення атмосфери камери парами розчинника.

На відстані 2 см від краю паперової полоски олівцем проводять стартову лінію. З капіляра у центрі цієї лінії наносять краплю вивчаємого розчину чи розчина з осадом. При цьому не варто крапати, а необхідно прижати капіляр до паперу, тобто наносять розчин так, щоб крапля не розпливалась: чим менший розмір, тим більш чіткою буде хроматограма. Діаметр плями зазвичай складає 2-3 мм. Пляму обводять олівцем, висушують над пісчаною банею. Цю операцію повторюють 2-3 рази.

Потім смужку хроматографічного паперу опускають у циліндр так, щоб її кінець був занурений у розчинник не більше ніж на 0,5 см. Пляма не повинна занурюватись у розчинник. Паперова смужка не повинна торкатися стінок циліндра. Час хроматографування складає приблизно 1,5 – 2 години. Процес завершують після того, як розчинник пройде від лінії старта не менше 10 см. Після цього

паперову полоску виймають та ретельно висушують над пісчаною банею.

Вимірюють відстань між стартоваю лінією та фронтом розчинника ( L ). Потім за табличним Rf та експерементальною величиною L розраховуютьl –висоту під'єму зони кожного катіона з заданою комбінацією.

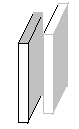
Більшість катіонів утворюють невидимі зони, тому хроматограму проявляють дією певних органічних чи неорганічних реагентів – проявників ( табл. 5 ).

Капіляром з реагентом для виявлення катіона торкаються тільки до ділянки хроматограми, відповідному розрахунковому значенню l розміщення зони даного катіона. Характерне забарвлення підтверджує наявність катіона в досліджуємому розчині.

Т а б л и ц я 5

Реагенти для виявлення катіонів

| Катіони Реагенти Колір зони |
| --- |
| Al3+ алізариновий червоний, пари рожевий  аміака  Ni2+ диметилгліоксим, пари аміака червоний  Mn2+ аміак, бензидин синій  Co2+ радонід калія, насичений розчин, синій  сухий препарат, ацетон  Cu2+ гексаціаноферат ( ІІ ) калія буро-червоний  Pb2+ йодид калія жовтий  Zn2+ дитізон у ССІ4  червоний  Cd2+ сульфід натрія жовтий  Cr3+ 2 М NaOH, 3% H2O2; бензидин синій |

♦ [8, ч. 2, гл.29]; [3, гл. 9]; [ 21 ]; [22].

Л І Т Е Р А Т У Р А

Основна

1. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук’янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.
2. Корольчук С.І., Савчук Т.І., Кормош Ж.О. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу: методичні рекомендації для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Хімія). Львів : ПП “Іванюк В.П.”, 2019. 45 с.
3. Слободнюк Р. Є. Курс аналітичної хімії: навчальний посібник. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. 256 с.
4. Кельїна С.Ю., Невинський О.Г., Лічко О.І., Ремешевська І.В. Загальна хімія. Хімія та екологія води. Навчальний посібник. Миколаїв: НУК, 2019. 215 с.
5. Спаська О.А. Аналітична хімія: лабораторний практикум. Київ : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2021. 66 с.
6. Mori S., Barth H. G. Size Exclusion Chromatography. Berlin : Springer, 1999. 234 p.
7. Air monitoring by spectroscopic technigues / edited by M. W. Sigrist. New York : John Wiley & Sons, 1994. 531 p.
8. Frey P. R. Chemistry Problems and How to Solve Them. New York : Barnes & Noble, Inc., 1959. 228 p.
9. Гриценко І. С., Колісник С. В., Клименко Л. Ю. та ін. Аналітична хімія у питаннях та відповідях: метод. рек. для позааудит. роботи здобув. вищої освіти. Харків : НФаУ, 2019. 118 с.
10. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.
11. Більченко М.М. Задачі та вправи : навчальний посібник. Суми : Університетська книга, 2019. 205 с.
12. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Курс лекцій для студентів природничих факультетів. Житомир : Житомирський державний університет, 2018. 160 с.
13. Сегеда А.С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз : навч. посіб. для студ. хім. спец. ВУЗів пед. проф. Київ : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. 524 с.
14. Шевряков М.В., Повстяний М.В., Яковенко Б.В., Попович Т.А. Аналітична хімія: Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу : навч.-метод. посіб. для студ. ун-тів напряму підгот. "Хімія". Херсон : Олді-плюс, 2013. 404 с.
15. Юрченко О.І., Дрозд А.В., Бугаєвський О.А. Аналітична хімія. Загальне положення. Якісний аналіз. Харків : ХНУ, 2002. 123 с. URL: <http://ebooks.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi20/0013347.pdf>.
16. Бугаєвський О.А., Решетняк О.О. Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються у аналітичній хімії. Харків : ХНУ, 2000. 77 с. URL: <http://ebooks.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi20/0013355.pdf>.
17. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища : підручник. Київ : Либідь, 1996. 304 с.
18. Логінова Л.П., Клещевнікова В.М., Решетняк О.О., Харченко О.В. Збірник задач з аналітичної хімії : навч. посіб. Харків : ХВУ, ХДУ, 1999. 248 с. URL: <http://ebooks.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi20/0013348.pdf>.
19. Harvey D. Modern analytical chemistry. Boston : McGraw-Hill, 2000. 798 p. URL: <http://ebooks.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi12/0009452.pdf>.
20. Петрушина Г. О. Загальна та неорганічна хімія : курс лекцій. Дніпро: ВТК «Друкар». 2022. 260 с.
21. Павленко В. О. Давиденко Ю. М., Фрицький І. О. Розчини : навчальний посібник. Київ : ВПЦ „Київський університет”, 2020, 175 с.
22. Чеботарьов О. М., Топоров С. В. Чеботарьов О. М. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу : метод. посіб. для самост. роботи студентів хім. ф-ту. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. Ч. 2. Оптичні методи аналізу. 86 c.
23. Пономарьова В.В. Основи хімії : навчальний посібник. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2022. 160 с.
24. Назарко І.С. , Вічко О.І. Загальна хімія : навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей. Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2019. 192 с.
25. Теребіленко К. В., Струтинська Н. Ю., Слободяник М. С. Збірник задач та вправ з хімії : навчальний посібник. Київ : Kомпринт, 2021. 61 с.

Додаткова література

1. Danzer K., Eckschlager K. Information theory in analitical chemistry. New York : John Wiley & Sons, 1994. 275 p.
2. ОНЛАЙН-БІБЛІОТЕКА Товариства «Вартова башта». *Watchtower ONLINE LIBRARY*. URL: <https://wol.jw.org/uk/wol/h/r15/lp-k>

Навчально-методичне видання

(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

Навчально-методичний посібник

для студентів ІІ курсу біологічного факультету

спеціальності “Хімія”

**Рецензент** *Н.І. Пономаренко*

Відповідальний за випуск ***Л.О. Омельянчик***

Коректор ***Г.А. Лагрон***

Підп. до друку 06.07.2007. Формат 60×90/16. Папір офсетний.

Друк різографічний. Умовн. друк. арк. 6,7.

Замовлення № 191. Наклад 50 прим.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41

вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру

ДК № 1884 від 28. 07. 2004 р.