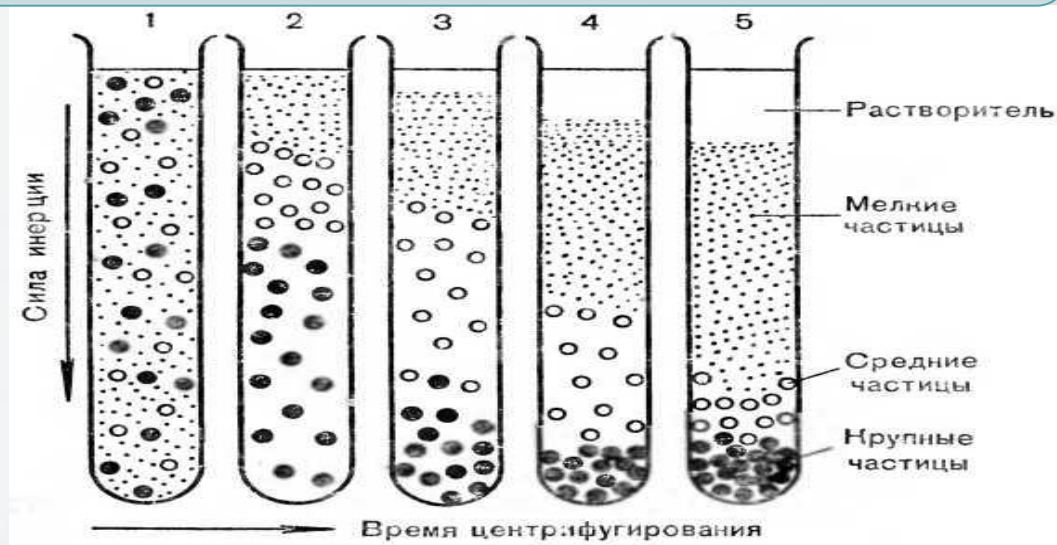


# ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



# ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Совокупность действий, в результате которых мы можем получить информацию об объекте исследования



Большинство анализируемых веществ находятся в материале – искусственных или естественных смесях нескольких соединений.

Поэтому часто возникает необходимость предварительного разделения смеси на отдельные составляющие.

# МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Гетерогенные

Отстаивание  
(различная плотность или различная смачиваемость):  
песок+вода,  
растительное  
масло+вода

Фильтрование,  
экстракция  
(различная растворимость,  
размеры частиц):  
песок+вода,  
масло+вода

Действие магнитом (различные магнитные свойства):  
железные опилки + древесные опилки

Гомогенные

Выпаривание,  
кристаллизация (различные  $t_{кип}$ ,  $t_{зам}$ ):  
водный раствор NaCl

Дистилляция,  
перегонка  
(различные  $t_{кип}$ ): нефть,  
природная вода

Хроматография (различная поглощаемость компонентов смеси веществом):  
смесь органических веществ, смесь изомеров

# ГЕТЕРОГЕННЫЕ (НЕОДНОРОДНЫЕ) СМЕСИ

Отстаивание  
(декантация)

Фильтрование

Разделение  
несмешивающихся  
жидкостей

Разделение  
с помощью  
магнита



# ГОМОГЕННЫЕ (ОДНОРОДНЫЕ) СМЕСИ

Перегонка (дистилляция)

Хроматография



Выпаривание



## РАСТВОРЕНИЕ ТРЕТЬЕГО ВЕЩЕСТВА

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей ввести третье вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворенное вещество будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них

# ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Вещество способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества:

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

$K$  – коэффициент распределения,  
 $C_1$  и  $C_2$  – концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях

## ПРИМЕР

$K_{I_2} = 130$  между водой и хлороформом.

Если к воде, содержащей растворенный йод, добавить не смешивающийся с ней хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация йода в хлороформе окажется в 130 раз больше, чем в воде независимо от общего количества растворенного йода

# ПРИМЕР

Таким образом с помощью хлороформа можно извлечь (**экстрагировать**) из воды преобладающую часть растворенного в ней йода.



Экстракция широко применяется в лабораторной практике и в промышленности





# ЭКСТРАКЦИЯ

**Экстра́кция** (от лат. *extraho* — *извлекаю*) — метод извлечения вещества) — метод извлечения вещества из раствора) — метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (**экстрагента**).

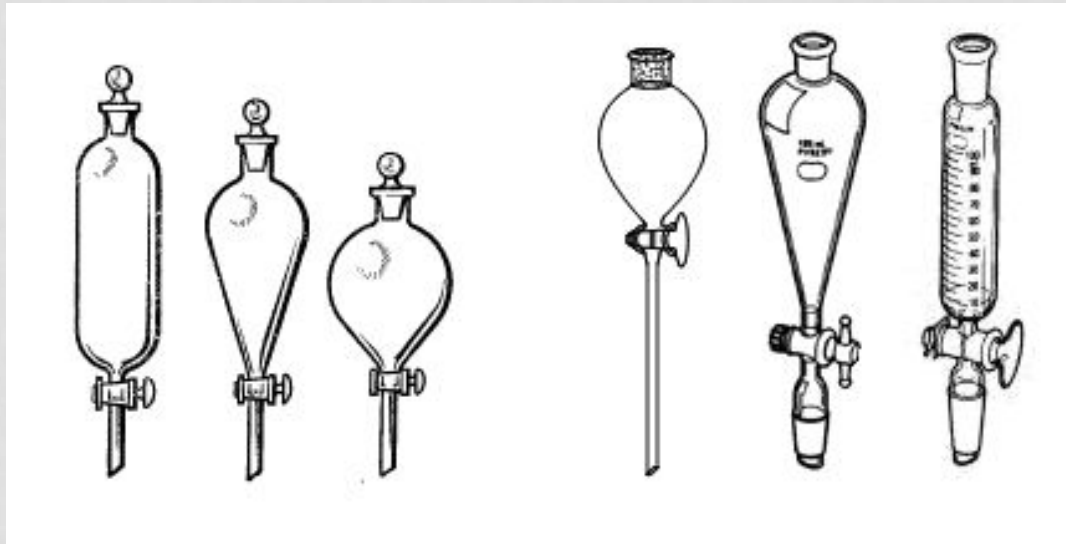
Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью.

Экстракция может быть разовой (однократной или многократной) или непрерывной (**перколяция**).

Простейший способ экстракции из раствора — однократная или многократная промывка

# ДЕЛИТЕЛЬНАЯ ВОРОНКА

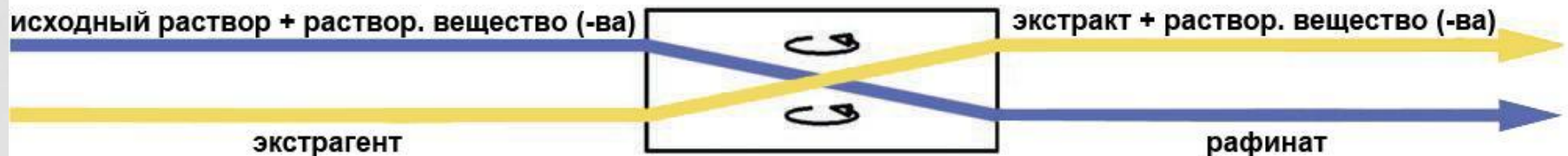
Делительная воронка представляет собой сосуд с пробкой и краном для слива нижнего слоя жидкости. Для непрерывной экстракции используются специальные аппараты — экстракторы, или перколяторы.



# МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ

Жидкостная экстракция предполагает перенос одного (или больше) **растворимых веществ**, содержащихся в **подаваемом растворе**, в другую несмешиваемую жидкость (**экстрагент**). Экстрагент, обогащенный растворимыми веществами, называется **экстракт**. Остаток исходного раствора без растворимых веществ называется **рафинат**.

Исходный раствор и экстрагент контактируют друг с другом для того, чтобы осуществился перенос растворимых веществ. Две выходящие жидкие фазы, экстракт и рафинат, разделяются статической декантацией (смеситель-отстойник) или центробежной декантацией (центробежные экстракторы).



# ТРИ СТАДИИ ЭКСТРАКЦИИ

- ❖ смешение исходной смеси веществ с экстрагентом;
- ❖ механическое разделение (расслаивание) двух образующихся фаз;
- ❖ удаление экстрагента из обеих фаз и его регенерацию с целью повторного использования.

После механического разделения получают раствор извлекаемого вещества в экстрагенте (экстракт) и остаток исходного раствора (рафинат) или твёрдого вещества.

Выделение экстрагированного вещества из экстракта и одновременно регенерация экстрагента производится дистилляцией, выпариванием, кристаллизацией, высаливанием и т. п.

# МАСКИРОВАНИЕ

**Маскирование** – это перевод мешающих компонентов в такую форму, которая уже не оказывает мешающего влияния.

Этот процесс можно рассматривать как торможение или полное подавление химической реакции в присутствии веществ, способных изменить ее направление или скорость.

При этом не происходит образования новой фазы, в чем и состоит основное преимущество маскирования перед разделением, поскольку исключаются операции, связанные с отделением фаз друг от друга.



# ВИДЫ МАСКИРОВАНИЯ

Различают два вида маскирования – термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное):

- При термодинамическом маскировании создают условия, при которых условная константа реакции понижается до такой степени, что реакция идет незначительно. Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для того, чтобы надежно зафиксировать аналитический сигнал.
- Кинетическое маскирование основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом. Например, индуцированная реакция  $\text{MnO}_4^-$  с  $\text{Cl}^-$  в присутствии Fe (II) замедляется, если добавлены фосфат-ионы.

# ПРИМЕРЫ

Для маскировки широко применяются органические кислоты (лимонная Для маскировки широко применяются органические кислоты (лимонная, винная Для маскировки широко применяются органические кислоты (лимонная, винная, уксусная, щавелевая щавелевая и др.), комплексоны щавелевая и др.), комплексоны, а также неорганические соединения, например, фториды, цианиды и др.

Железо Железо (III) мешает определению никеля Железо (III) мешает определению никеля (II) при осаждении диметилглиоксимом, так как катион  $Fe^{3+}$  в интервале pH 5-10, характерном для протекания реакции, образует темно-коричневый гидроксид  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ .

Если в раствор ввести винную кислоту, образующую с железом (III) мало диссоциирующий растворимый комплекс, то оно не

# ГРУППЫ МАСКИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

- Вещества, образующие с мешающими веществами более устойчивые соединения, чем с определяемыми. Например, образование комплекса Fe (III) с тиоцианат-ионом красного цвета можно предотвратить введением в раствор фторида натрия. Фторид-ионы связывают Fe (III) в бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , более устойчивый, чем  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{n-3}$ , что позволяет устранить мешающее влияние Fe (III) при обнаружении, например, Co (II) в виде комплекса синего цвета  $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{n-2}$ .
- Вещества, предотвращающие кислотно-основные реакции с образование малорастворимых гидроксидов. Например, в присутствии винной кислоты  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не осаждается аммиаком вплоть до pH 9-10.
- Вещества, изменяющие степень окисления мешающего иона. Например, для устранения мешающего влияния Cr (III) при комплексонометрическом титровании алюминия и железа рекомендуется его окислить до Cr (VI).
- Вещества, осаждающие мешающие ионы, но осадок при этом можно не отделять. Например, при комплексонометрическом титровании кальция в присутствии магния, который осаждают в виде гидроксида, но не отделяют. Иногда маскирование сочетает указанные приемы.



# ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАСКИРОВАНИЯ

Для оценки эффективности маскирования пользуются **индексом маскирования.**

Это логарифм отношения общей концентрации мешающего вещества к его концентрации, оставшейся не связанной.

# СООСАЖДЕНИЕ

**Соосаждение** – это переход в осадок присутствующих в растворе посторонних веществ, которые в данных условиях должны оставаться в растворе; другими словами, при соосаждении происходит захват примесей из ненасыщенного раствора.

Например, осадок  $\text{BaSO}_4$ , полученный при добавлении  $\text{BaCl}_2$  к раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , содержит примеси ионов, входящих в состав и осадителя и осаждаемого вещества.

Соосаждение происходит в процессе образования осадка, а не после его образования. Так, осаждая  $\text{BaSO}_4$  из растворов, содержащих  $\text{MnO}_4^-$  получают осадок розового или фиолетового цвета из-за соосаждения. Однако, если взять готовый препарат  $\text{BaSO}_4$  и взбалтывать его с раствором  $\text{KMnO}_4$ , соосаждения не происходит, осадок остается неокрашенным.

# ВИДЫ СООСАЖДЕНИЯ

По механизму захвата посторонних веществ различают два основных вида соосаждения: **адсорбцию и окклюзию.**

**Адсорбция** наиболее ярко выражена в случае аморфных (мелкодисперсных) осадков, которые отличаются сильно развитой общей поверхностью.

При **окклюзии** посторонние ионы находятся внутри кристаллов осадка и более или менее равномерно распределяются по всему объему твердой фазы. Окклюзия характерна в основном для кристаллических осадков. В реальных условиях анализа один из типов соосаждения не присутствует в чистом виде, а только преобладает.

# МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ СООСАЖДЕНИЯ

Методы устранения (или хотя бы уменьшения) соосаждения зависят от его типа.

Так, окклюдированные примеси нельзя отмыть, но их можно в значительной мере уменьшить в процессе осаждения.

Для этого **осаждение** рекомендуется вести в **условиях**, при которых растворимость трудно растворимой соли достигает максимума. Осадитель необходимо прибавлять медленно, интенсивно перемешивая раствор. В этих условиях происходит медленный рост небольшого количества крупных кристаллов. Кристаллические осадки осаждают из горячих кислых растворов (условия их максимального растворения).

# ПЕРЕОСАЖДЕНИЕ

Еще один прием борьбы с окклюдированными примесями – **переосаждение**.

Осадок растворяют в подходящем растворителе (растворе кислоты и т.п.) и снова осаждают. Так как основной причиной окклюзии является захват посторонних веществ в процессе роста, то ясно, что количество примесей в повторно осажденном осадке будет меньше.

# МЕТОДЫ УМЕНЬШЕНИЯ АДСОРБЦИИ

Для уменьшения адсорбции необходимо увеличение среднего размера частиц, повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями. При этом можно использовать обменную адсорбцию, заменив адсорбированную нелетучую примесь на летучую.

Например, при промывании осадка  $\text{AgCl}$ , загрязненного ионами  $\text{Na}^+$ , азотной кислотой поверхность оказывается загрязненной летучей  $\text{HCl}$ .

# МЕТОДЫ УМЕНЬШЕНИЯ АДСОРБЦИИ

В случае аморфных осадков уменьшить содержание примесей можно так.

Осаждение проводят из горячих концентрированных растворов, а затем быстро разбавляют горячей водой. При этом образовавшийся осадок имеет не очень большую поверхность, а разбавление горячей водой приводит к отмывке захваченных поверхностью осадка примесей.

# СТАРЕНИЕ

Осадок очищается также за счет настаивания: кристаллический осадок вместе с маточным раствором оставляют на какое-то время, в течение которого происходят физико-химические процессы, называемые старением, созреванием осадка. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, превращение осадка в устойчивую модификацию и т.д.



# КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## ЭЛЕКТРОЛИТЫ

**СИЛЬНЫЕ**  
ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛНОСТЬЮ  
ДИССОЦИИРУЮТ НА ИОНЫ

СОЛИ,  
НЕКОТОРЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧИ

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  
 $\text{HI}$ ,  
 $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  
 $\text{Ba(OH)}_2$   
(гидроксиды 1, 2 группы  
таблицы Д.И. Менделеева)

**СЛАБЫЕ**  
ДИССОЦИИРУЮТ НА ИОНЫ  
В НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ,  
МНОГИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
КИСЛОТЫ, ТРУДНОРАСТВОРИМЫЕ  
ГИДРОКСИДЫ

$\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  
 $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  
труднорастворимые  
гидроксиды металлов  
3-8 группы таблицы  
Д.И. Менделеева

# СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

**Степенью диссоциации** электролита называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу его молекул в растворе

Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют только частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

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

Где  $n$  – число диссоциированных молекул вещества,  $N$  – общее число растворенных молекул вещества

Понятие степени диссоциации к сильным электролитам практически не применимо, так как в водных растворах они диссоциированы практически нацело.

# ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Степень диссоциации зависит от:

- ❖ природы электролита
- ❖ природы растворителя
- ❖ концентрации раствора
- ❖ температуры раствора

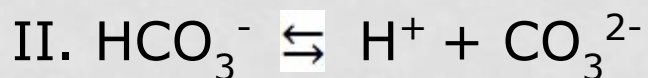
**СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ ПО  
МЕРЕ ВОЗРАСТАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И  
РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРА**

# ДИССОЦИАЦИЯ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

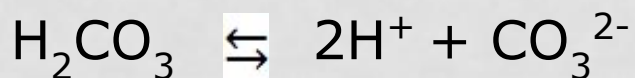
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато.  
Например: диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени



$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

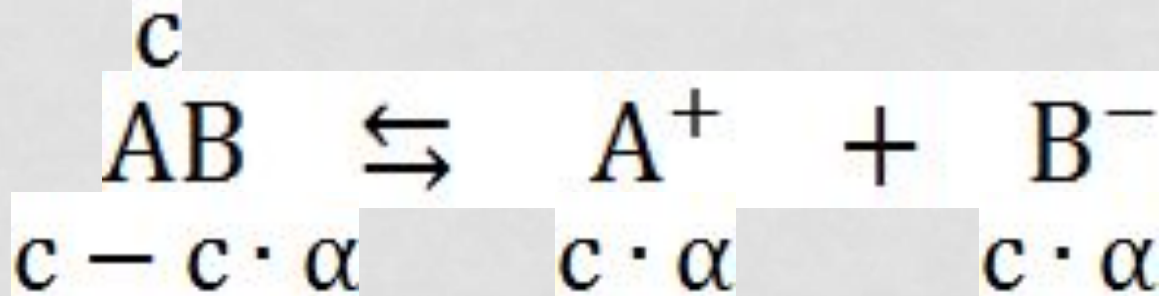


$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}}$$

$$K_{\text{I}} > K_{\text{II}} > K_{\text{III}} \dots$$

Энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени

# ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА



$$K_{\text{дис}} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c - c \cdot \alpha} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Закон  
Оствальда

Если  $\alpha \ll 1$

$$K_{\text{дис}} \cong c \cdot \alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}$$

Степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора

# ИОННАЯ СИЛА. АКТИВНОСТЬ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ.

Для оценки состояния ионов в растворах сильных электролитов вместо концентрации используют понятие активности:

$$a = f \cdot c$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

Ионная сила раствора

$$f = \frac{-0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Коэффициент активности

Если пользоваться значениями активностей для ионов сильных электролитов можно применять законы химического равновесия

# ВОДА. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ.

Вода – очень слабый амфотерный электролит. Процесс диссоциации выражается уравнением:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,88 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

Константа, равная произведению концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, представляет собой постоянную величину при 25<sup>0</sup>С и называется ионным произведением воды.

# ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

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

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

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

$$pH + pOH = 14$$

КИСЛАЯ СРЕДА

$$pH < 7$$

НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА

$$pH = 7$$

ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА

$$pH > 7$$



Раствор	Формула для расчета pH
Общий случай	$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ $\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$
Раствор сильной одноосновной кислоты	$[\text{H}^+] = C_{(\text{кислоты})}$ $\text{pH} = -\lg C_{(\text{кислоты})}$
Раствор сильной двухосновной кислоты	$[\text{H}^+] = 2C_{(\text{кислоты})}$ $\text{pH} = -\lg[2C_{(\text{кислоты})}]$
Раствор слабой кислоты	$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\lg C_{(\text{кислоты})}$
Раствор сильного однокислотного основания	$[\text{OH}^-] = C_{(\text{основания})}$ $\text{pH} = 14 - \lg C_{(\text{основания})}$
Раствор сильного двухкислотного основания	$[\text{OH}^-] = 2C_{(\text{основания})}$ $\text{pH} = 14 + \lg[2C_{(\text{основания})}]$
Раствор слабого основания	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_B + \frac{1}{2}\lg C_{(\text{основания})}$
Буферный раствор	$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{C_{(\text{соли})}}{C_{(\text{кислоты})}}$ $\text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \lg \frac{C_{(\text{основания})}}{C_{(\text{соли})}}$

# СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

**Степень гидролиза** – число, показывающее, какая часть от общего числа молей растворенной соли подвергались гидролизу

$$h = \frac{\text{число гидролизованных молекул соли}}{\text{общее число растворенных молекул соли}} \cdot 100\%$$

Чем слабее кислота и основание, входящие в ее состав, тем полнее сдвинуто равновесие гидролиза вправо и, следовательно, больше степень гидролиза.

# КОНСТАНТА ГИДРОЛИЗА

**Константа гидролиза** определяет состояние химического равновесия в растворе гидролизованной соли.

Если представить процесс гидролиза уравнением:



То выражение константы гидролиза имеет вид:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{основание}] \cdot [\text{кислота}]}{[\text{соль}] \cdot [\text{вода}]}$$

# ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ГИДРОЛИЗ

1. ТЕМПЕРАТУРА
2. КОНЦЕНТРАЦИЯ
3. СОСТАВ РАСТВОРА

1. При повышении температуры степень гидролиза возрастает, так как усиливается диссоциация воды и увеличивается концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

2. При уменьшении концентрации соли (разбавлении раствора соли) степень гидролиза увеличивается.

# ВЫВОДЫ ПО ЛЕКЦИИ

## ЭЛЕКТРОЛИТЫ

### СЛАБЫЕ

Закон разбавления  
Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Если:  $\alpha \ll 1$ , тогда  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}$

### СИЛЬНЫЕ

$$a = f \cdot c$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

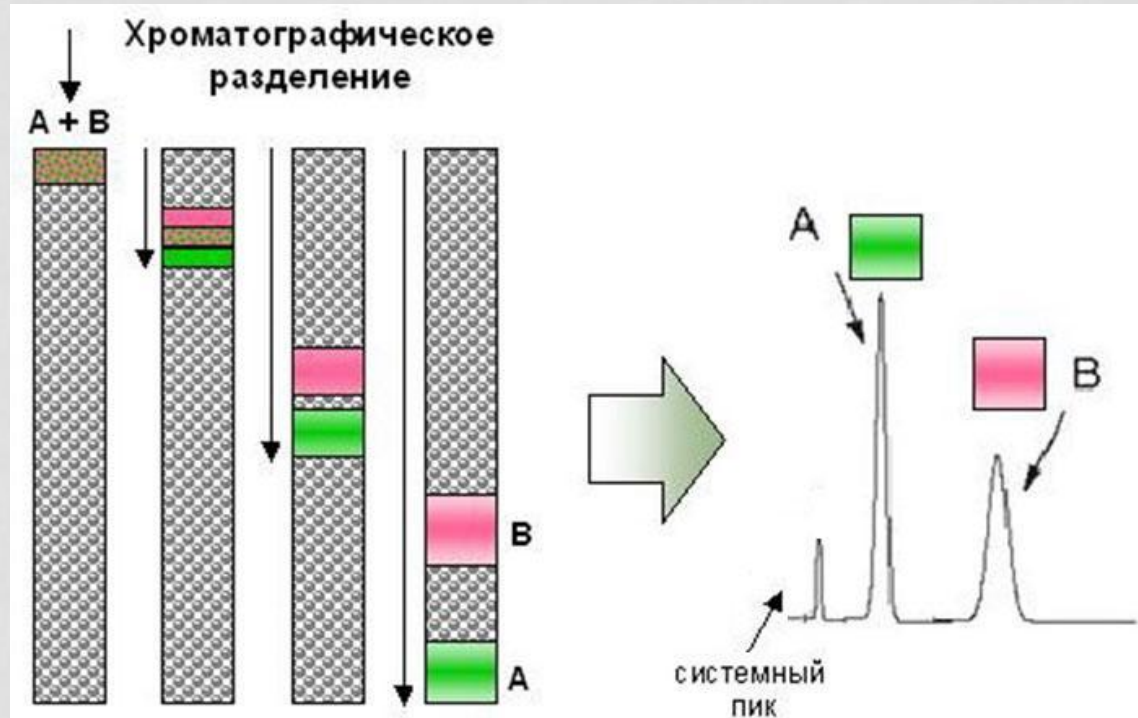
$$f = \frac{-0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

# ХРОМАТОГРАФИЯ



# СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Молекулы веществ в силу различий их свойств по-разному распределяются между этими фазами.



# СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИИ

**Неподвижной фазой** обычно служит твердое вещество (его часто называют **сорбентом** или **адсорбентом**) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

**Подвижная фаза** представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

При контакте с поверхностью неподвижной фазы (НФ) компоненты смеси распределяются между подвижной (ПФ) и неподвижной фазами в соответствии с их свойствами (адсорбируемостью, растворимостью или др.).



# СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИИ

Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в НФ, а часть – в ПФ.

Разные вещества обладают разным сродством к подвижной и неподвижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с неподвижной фазой, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.