

Раздел 1. Теоретические основы аналитической химии

Тема 1.1. Основные понятия аналитической химии.

**Положения теории растворов
электролитов и закона
действующих масс**

План

1. Структура аналитической химии, ее место в системе наук, связанных с практикой.
2. Понятие об аналитическом сигнале. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов.
3. Использование законов термодинамики и кинетики для описания реальных гомогенных и гетерогенных систем (Термодинамическая и концентрационные константы равновесия. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Активность электролитов, ионов, коэффициент активности. Влияние ионной силы на коэффициент активности ионов. Виды констант химического равновесия, которые используются в химико-аналитических исследованиях).

Литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Учеб. пособие для ВУЗов/ Ю. А. Золотов [и др.]; Под ред. Ю. А. Золотова.– М.: Высш. шк., 1999.– Кн. 1 – 351 с. Кн. 2 – 494 с.
2. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия. В 2-х кн./ А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий.– М.: Химия, 1990.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. /В.П. Васильев.– М.: Высшая школа, 2003. –Т.1 – 432 с., Т.2. – 384 с.
4. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие/ А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М.: Новое издание; Минск: Новое издание, 2010. – 542 с.
5. Жерносек, А.К. Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1. Учебное пособие/ А.К. Жерносек, И.Е. Талуть; под. ред. А.И. Жебентяева. – Витебск, ВГМУ, 2003. – 362 с.

Вопрос 1

Структура аналитической химии,
ее место в системе наук, связанных с практикой

Аналитическая химия – это наука о принципах, методах и средствах определения химического состава и структуры веществ.

Задача аналитической химии - создание и совершенствование её методов, определение границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, разработка методик анализа конкретных объектов.

Функции аналитической химии как области знания:

- 1) решение общих вопросов (например, развитие метрологии);
- 2) разработка аналитических методов;
- 3) решение конкретных задач анализа (например, создание аналитической химии пестицидов).

Аналитическая служба - система, которая обеспечивает конкретный анализ определённых объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией

Анализ – совокупность действий, целью которых является получение информации о химическом составе объекта

Принцип анализа – явление, которое используется для получения аналитической информации

Метод анализа – краткое изложение принципов, положенных в основу анализа вещества (без указания определяемого компонента и объекта)

Методика анализа – подробное описание выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, которое обеспечивает регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Проба – специально отобранная для качественного и количественного анализа часть **объекта (образца)**

Аналиты - определяемые компоненты, входящие в состав пробы

Матрица - среда, в которой находится аналит

«Матричный эффект» - влияние на результат анализа веществ, входящие в состав матрицы

Виды анализа

В зависимости от цели анализа

1. качественный
2. количественный
3. структурный

В зависимости от определяемых компонентов

1. изотопный
2. элементный
3. структурно-групповой или функциональный
4. молекулярный
5. фазовый

В зависимости от массы или объема пробы

1. макроанализ
 $>0,1 \text{ г}/10^{-1}-10^3 \text{ мл}$
2. полумикроанализ
 $0,01-0,1 \text{ г}/10^{-1}-10 \text{ мл}$
3. микроанализ
 $<0,01 \text{ г}/10^{-2}-1 \text{ мл}$
4. субмикроанализ
 $10^{-4}-10^{-3} \text{ г}/<10^{-2} \text{ мл}$
5. ультрамикроанализ
 $<10^{-4} \text{ г}/<10^{-3} \text{ мл}$

Методы анализа

```
graph TD; A[Методы анализа] --> B[химические]; A --> C[инструментальные]; A --> D[биологические]; C --> E[физические]; C --> F[физико-химические];
```

химические

инструментальные

биологические

физические

**физико-
химические**

Вопрос 2

Понятие об аналитическом сигнале.
Аналитические признаки веществ и
аналитические реакции. Типы аналитических
реакций и реагентов

Аналитический сигнал – среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента

Аналитический сигнал = полезный аналитический сигнал + аналитический сигнал фона

Еди́чное определе́ние - однократное выполнение всех последовательных операций, предусмотренных методикой анализа

Результат еди́чного определе́ния - значение содержания вещества, найденное при еди́чном определе́нии, с указанием единицы измерения

Параллельные определе́ния - проведенные в практически одинаковых условиях несколько еди́чных определе́ний

Результат анализа - средний результат параллельных определе́ний

Методы количественного анализа в зависимости от способа расчёта содержания вещества по величине аналитического сигнала:

1. абсолютные (безэталонные) – содержание определяемого вещества рассчитывают непосредственно из величины аналитического сигнала (гравиметрия, кулонометрия);

2. относительные (эталонные) – величину аналитического сигнала сравнивают с величиной, полученной для стандартного образца или стандартного вещества (титриметрия, фотометрия и др.)

Стандартные образцы - специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями

Стандартные вещества - достаточно чистые и устойчивые вещества известного состава

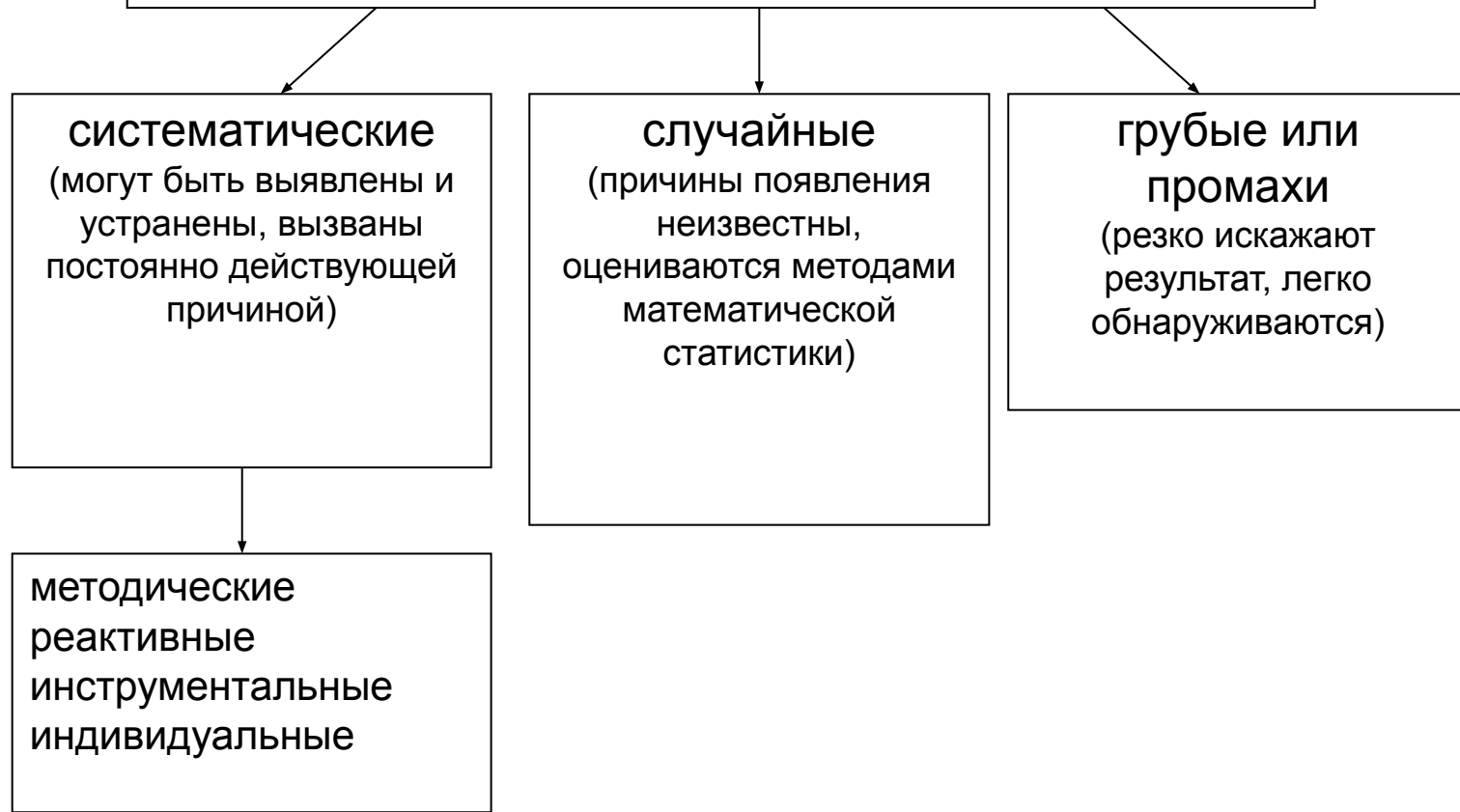
Неопределённость и погрешности измерений

Погрешность – это разность между данным результатом и истинным значением измеряемой величины (**абсолютная погрешность**) либо отношение этой разности к истинному значению измеряемой величины (**относительная погрешность**)

Истинное значение измеряемой величины – идеальная величина, которую можно достичь только в том случае, когда устранены все источники погрешностей измерения и выбрана вся генеральная совокупность

Неопределённость измерения – параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений (например, ширина доверительного интервала, стандартное отклонение), которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине

Классификация погрешностей в зависимости от причины возникновения



Основные характеристики методики анализа

1. **Воспроизводимость (прецизионность)** - степень близости друг к другу независимых результатов измерений при оговоренных условиях
2. **Правильность** – отсутствие систематического смещения результатов относительно действительного значения, иными словами, отсутствие систематической погрешности
3. **Предел обнаружения** (в качественном анализе) или **предел определения** (в количественном анализе) - минимальное количество определяемого вещества обнаруживаемое с помощью данной методики
4. **Диапазон определяемых содержаний** - область содержаний определяемого вещества в анализируемом объекте, которые можно определить с помощью данной методики
5. **Чувствительность (коэффициент чувствительности)** - степень изменения аналитического сигнала при изменении количества вещества, обуславливающего появление этого сигнала

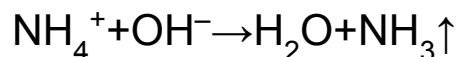
Аналитические реакции - химические реакции, результат которых несет определенную аналитическую информацию

Классификация аналитических реакции по наблюдаемым эффектам

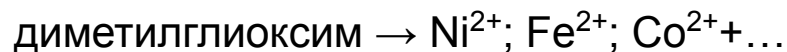
1. Реакции с образованием и растворением осадка
2. Реакции с образованием характерных кристаллов
3. Реакции с появлением или изменением окраски растворов
4. Реакции сопровождающиеся выделением газов

Классификация аналитических реакции и реагентов по избирательности

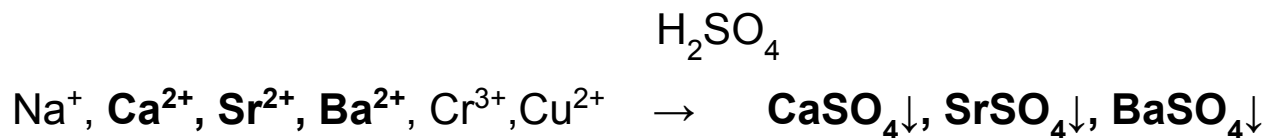
1. **специфические** – позволяют при данных условиях обнаружить только одно вещество



2. **избирательные** – позволяют при данных условиях обнаружить небольшое число веществ



3. **групповые** – используются в систематическом анализе для обнаружения и выделения группы веществ



Вопрос 3

Использование законов термодинамики и кинетики для описания реальных гомогенных и гетерогенных систем

Большинство химических реакций, использующихся в аналитической химии, можно считать обратимыми. Протекание обратимой химической реакции в закрытой системе приводит к установлению равновесия. В этом случае скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и $\Delta G=0$.

Все химические равновесия характеризуются соответствующими константами химического равновесия



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Активность (a) - такая концентрация вещества в растворе, при использовании которой свойства данного раствора могут быть описаны теми же уравнениями, что и свойства идеального раствора

Коэффициент активности - отношение активности вещества в данном растворе к его концентрации

В зависимости от способа описания количественного состава раствора различают следующие коэффициенты активности:

- 1. молярный ($\gamma = a/C$)** - отношение эффективной молярной концентрации к номинальной;
- 2. моляльный ($\gamma = a/C_m$)** - отношение эффективной моляльной концентрации к номинальной;
- 3. рациональный ($f = a/\chi$)** - отношение эффективной молярной доли к номинальной

Для характеристики активности электролитов используют следующие коэффициенты активности:

γ_{\pm} - **среднеионный коэффициент активности**, характеризует поведение электролита в целом, можно определить экспериментально

γ_i - **индивидуальные коэффициенты активности** – характеризуют активность отдельных ионов, входящих в состав раствора, можно только рассчитать, так как невозможно получить раствор, в котором присутствовали бы только катионы или только анионы.

Ионная сила (I) - величина, которая учитывает влияние концентрации (C) и заряда (z) всех ионов, присутствующих в растворе, на активность растворенного вещества

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Универсального уравнения, с помощью которого можно было бы рассчитать коэффициент активности любого электролита при любой величине ионной силы, не существует!!!!

Если $I < 0,01$ используют предельный закон Дебая-Хюккеля

$$\lg y_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I} \qquad \lg y = -Az^2 \sqrt{I}$$

где **A** – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при $T=298\text{K}$ **A** приблизительно равен 0,511)

Данное уравнение было получено голландским физиком **П. Дебаем** и его учеником **Э. Хюккелем** исходя из следующих предположений:

- ионы электролита взаимодействуют друг с другом (силы взаимодействия электростатические и могут быть рассчитаны по законам электростатики);
- растворитель влияет на взаимодействие ионов (это влияние учитывается введением диэлектрической постоянной растворителя как непрерывной однородной среды);
- взаимодействие иона (в теории он называется центральным) с окружающими его ионами электролита в среднем равноценно его взаимодействию с воображаемой **ионной атмосферой**, обладающей непрерывным распределением электрического заряда;
- размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

В предельном уравнении Дебая-Хюккеля природа иона не учитывается. Считается, что при малых значениях ионной силы коэффициенты активности иона не зависят от его природы.

Для расчёта коэффициентов активности при **ионных силах** порядка **0,01 - 0,1** используют **расширенное уравнение Дебая-Хюккеля**:

$$\lg y = - \frac{Az^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

где **B** приблизительно 0,328 при T=298K,
a - эмпирическая константа, характеризующая
размер ионной атмосферы, Å

При более высоких значениях **ионной силы (до 1)** количественную оценку коэффициента активности можно проводить по **уравнению Дэвиса**:

$$\lg y = -Az^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]$$

В данном уравнении **a** принято равным 3,05, поэтому произведение **Ba** равно 1. Фактор **0,2I** учитывает образование ионных пар, изменение диэлектрической проницаемости и т.д.

Константы равновесия, используемые в аналитической химии



$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

K^0 - термодинамическая константа равновесия, выражается через активности частиц, принимающих участие в равновесии

K - концентрационная реальная константа равновесия, предполагает использование равновесных концентраций

K' - концентрационная условная константа равновесия отличается от реальной тем, что в описывающее ее выражение входят общие концентрации веществ, участвующих в равновесии

Равновесная концентрация (обозначают - []) - концентрация определенной формы вещества, участвующего в равновесии

Общая концентрация – сумма равновесных концентраций всех форм существования данного вещества

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Молярная доля данной формы вещества - отношение равновесной концентрации определённой формы вещества к общей концентрации этого вещества

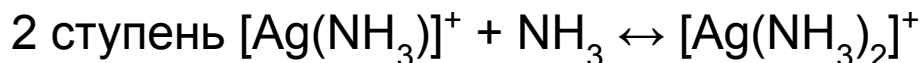
$$\alpha_X = \frac{[X]}{C_X}$$

Связь между различными видами констант равновесия

$$K = K^0 \frac{y_A^a y_B^b}{y_C^c y_D^d}$$

$$K' = K^0 \frac{y_A^a y_B^b}{y_C^c y_D^d} \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Некоторые из равновесий, используемых в аналитической химии протекают ступенчато. Константы равновесия, характеризующие каждую ступень, называются **ступенчатыми**. Произведение ступенчатых констант называется **общей константой равновесия**. Общая константа не описывает реально существующего равновесия, но более удобна для расчётов.



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Часто вместо значений констант равновесия используют их десятичные логарифмы (если константа очень большая) или отрицательные десятичные логарифмы (если она, наоборот, значительно меньше единицы)

Отрицательный десятичный логарифм константы равновесия называется **показателем** данной **константы**:

$$pK = - \lg K$$

Общие принципы расчёта состава равновесных систем

Уравнение материального баланса основано на законе сохранения массы и отражает тот факт, что число атомов определённого элемента (или групп атомов определённого вида) в изолированной системе остаётся неизменным.

Для раствора, содержащего частицы Ag^+ , NH_3 , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Уравнение электронейтральности основано на том, что в закрытой системе суммарное число отрицательных зарядов должно быть равно числу положительных. Например, для водного раствора Na_2S :

