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)**

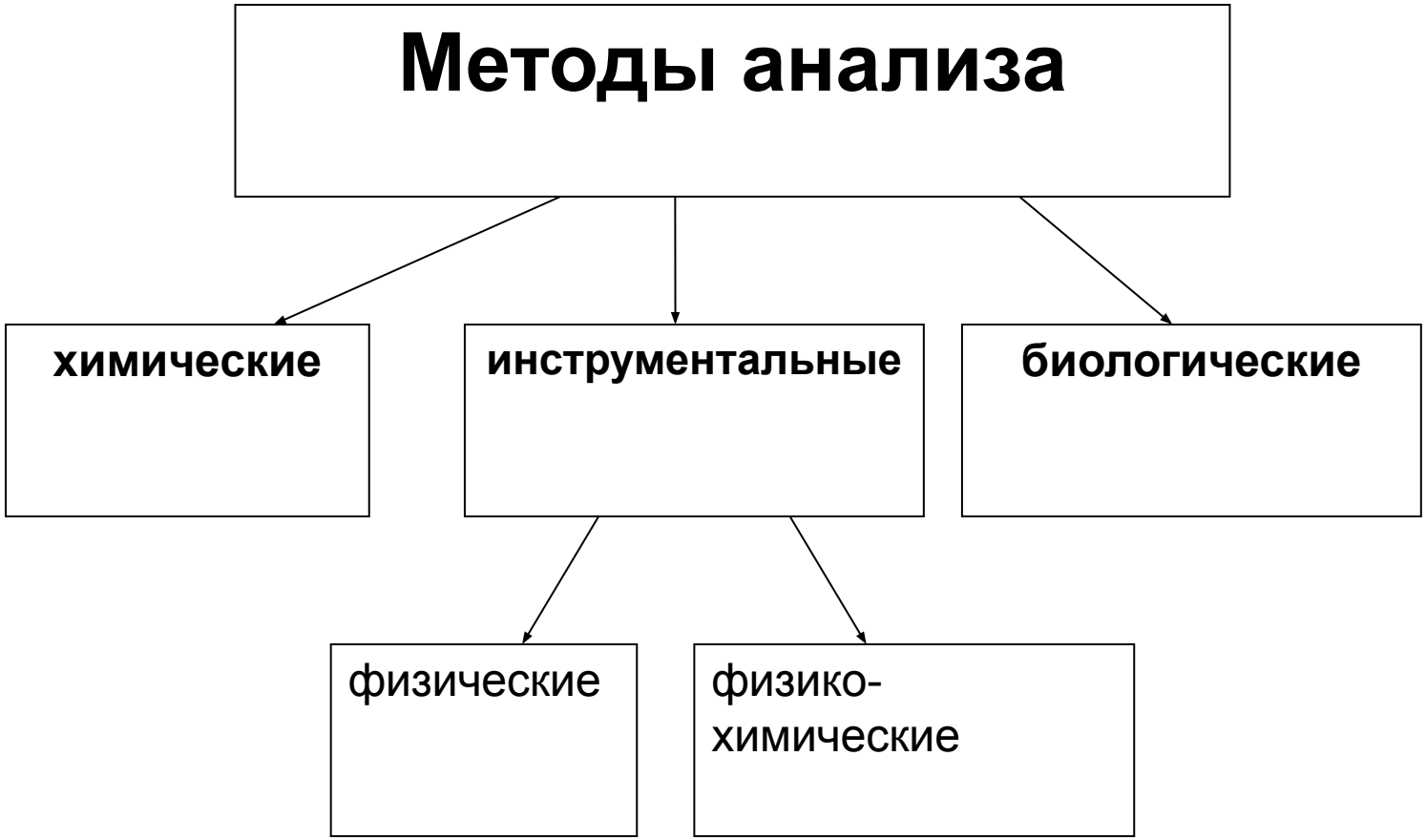
Аналиты - определяемые компоненты, входящие в состав пробы

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 г/10-10^3 мл**
  - 2.полумикроанализ **0,01-0,1 г/10^{-1}-10 мл**
  - 3.микроанализ **<0,01г/10^{-2}-1 мл**
  - 4.субмикроанализ **10^{-4}- 10^{-3} г/<10^{-2} мл**
  - 5.ультрамикроанализ **<10^{-4} г/<10^{-3} мл**


Методы анализа
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

Единичное определение - однократное выполнение всех последовательных операций, предусмотренных методикой анализа

Результат единичного определения - значение содержания вещества, найденное при единичном определении, с указанием единицы измерения

Параллельные определения - проведенные в практически одинаковых условиях несколько единичных определений

Результат анализа - средний результат параллельных определений

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
систематические
(могут быть выявлены и устранены, вызваны постоянно действующей причиной)
случайные
(причины появления неизвестны, оцениваются методами математической статистики)
грубые или промахи
(резко искажают результат, легко обнаруживаются)
методические
реактивные
инструментальные
индивидуальные

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 образование характерных кристаллов
3. Реакции с появление или изменение окраски растворов
4. Реакции сопровождающиеся выделение газов

Классификация аналитических реакции и реагентов по избирательности

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

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

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

диметилглиоксим → Ni^{2+}; Fe^{2+}; Co^{2+}+…

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

$$Na^+,\ \mathbf{Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}},\ Cr^{3+}, Cu^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{CaSO_4\downarrow, SrSO_4\downarrow, BaSO_4\downarrow}$$

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 ΔG=0.

Все химические равновесия характеризуются соответствующими константами химического равновесия

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

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

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** (***y=a/C***) - отношение эффективной молярной концентрации к номинальной;

2. **моляльный (γ=a/Cm)** - отношение эффективной моляльной концентрации к номинальной;

3. **рациональный (*f=a/χ*)** - отношение эффективной молярной доли к номинальной

Для характеристики активности электролитов используют следующие коэффициенты активности:

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

y_{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**

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

где **A** – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при Т=298К А 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

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

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

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.

1 ступень $Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)]^+$

2 ступень $[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \qquad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2{}^+]}{[Ag^+(NH_3)^+][NH_3]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2{}^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

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, $Ag(NH_3)^+$ и $Ag(NH_3)_2^+$:

$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+]$$

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

$$[Na^+] + [H_3O^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$$