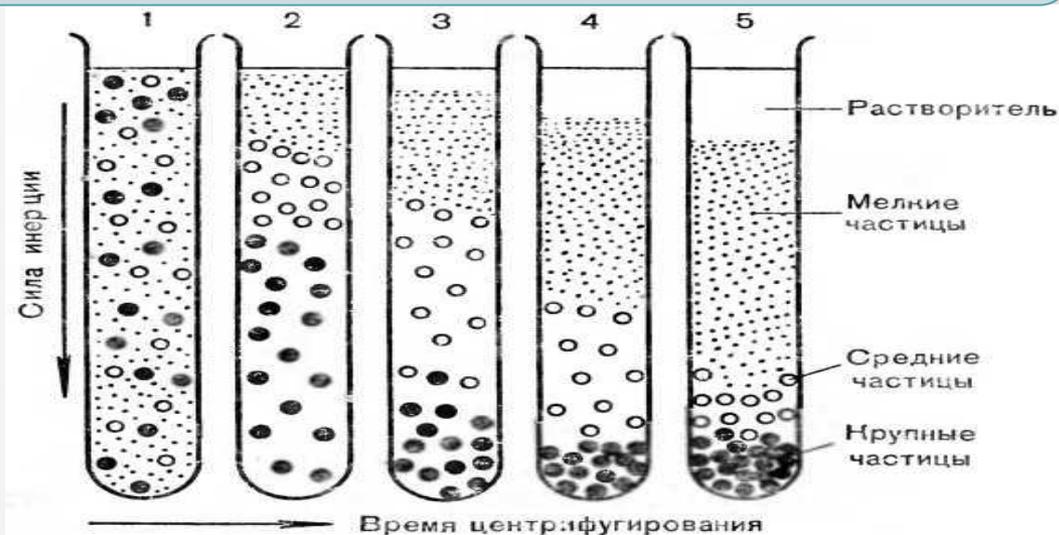


ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



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.

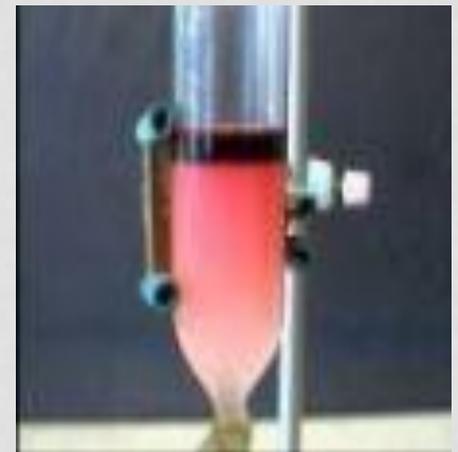
Если к воде, содержащей растворенный йод, добавить не смешивающийся с ней хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация йода в хлороформе окажется в 130 раз больше, чем в воде независимо от общего количества растворенного йода

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**).

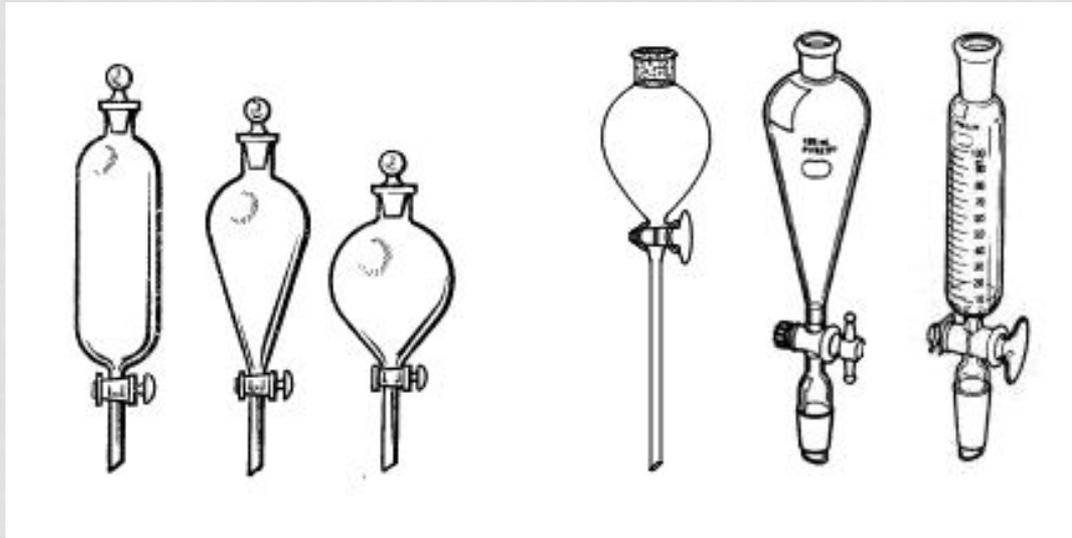
Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью.

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

Простейший способ экстракции из раствора — однократная или многократная промывка

ДЕЛИТЕЛЬНАЯ ВОРОНКА

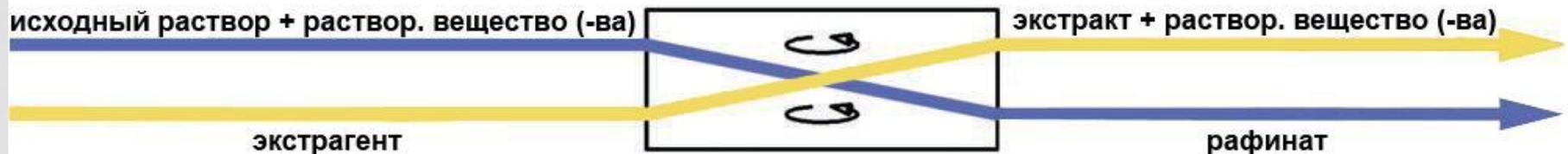
Делительная воронка представляет собой сосуд с пробкой и краном для слива нижнего слоя жидкости. Для непрерывной экстракции используются специальные аппараты — экстракторы, или перколяторы.



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 MnO_4^- с 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 BaSO_4 , полученный при добавлении BaCl_2 к раствору Na_2SO_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 BaSO_4 из растворов, содержащих MnO_4^- получают осадок розового или фиолетового цвета из-за соосаждения. Однако, если взять готовый препарат BaSO_4 и взбалтывать его с раствором 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 AgCl , загрязненного ионами Na^+ , азотной кислотой поверхность оказывается загрязненной летучей 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

HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr ,
 HI ,
 KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$
(гидроксиды 1, 2 группы
таблицы Д.И. Менделеева)

СЛАБЫЕ
ДИССОЦИИРУЮТ НА ИОНЫ
В НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ,
МНОГИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
КИСЛОТЫ, ТРУДНОРАСТВОРИМЫЕ
ГИДРОКСИДЫ

H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SiO_3 ,
 HCN , NH_4OH ,
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



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



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

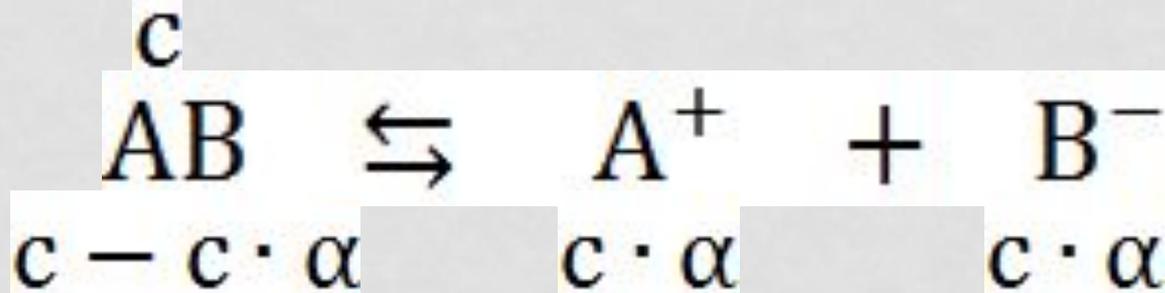


$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}}$$

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

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 25⁰С 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

$$a = f \cdot c$$

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

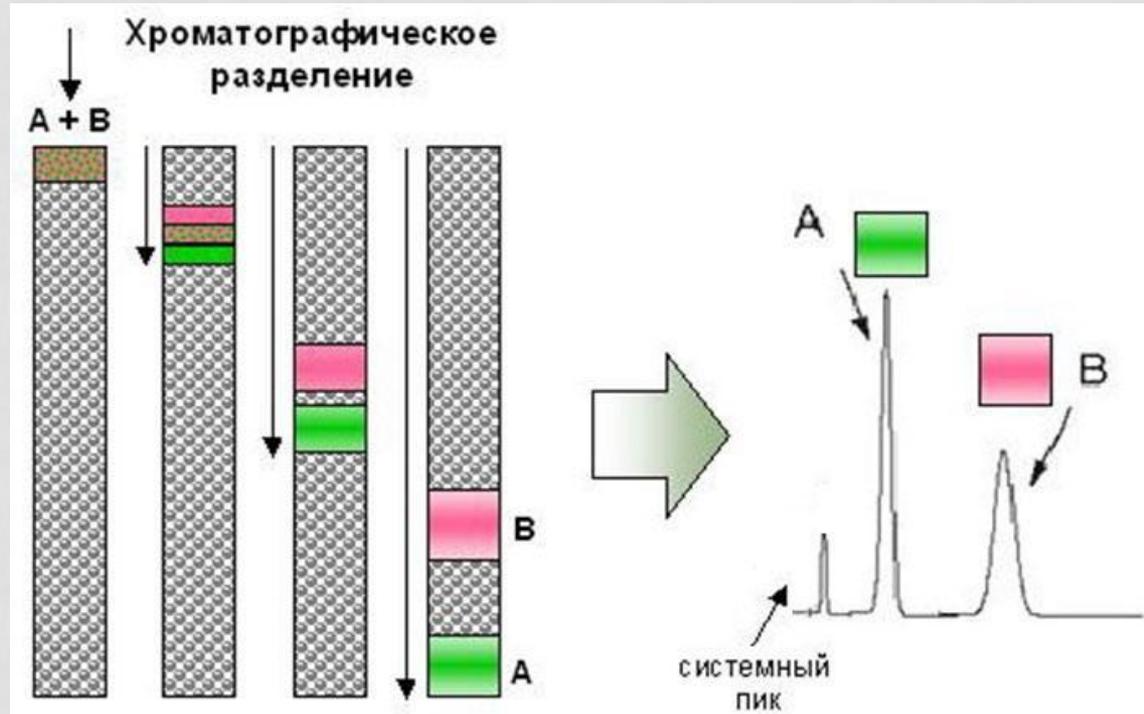
$$f = \frac{-0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

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.