Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Кафедра физики и химии

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Методические указания
к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке
к интернет-тестированию по химии
для студентов 1-го курса всех специальностей

Воронеж 2011

УДК 543
ББК 24.4

Составители О. В. Слепцова, О. Б. Кукина, О. Б. Рудаков

Аналитическая химия. Химическая идентификация и анализ вещества: метод. указания к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке к интернет-тестированию для студ. 1-го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.В. Слепцова, О.Б. Кукина, О.Б. Рудаков. – Воронеж, 2011. – 38 с.

Методические указания содержат краткие теоретические сведения по темам: «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный и количественный химический анализ», «Физические и физико-химические методы анализа», примеры решения типовых задач интернет-тестирования, задания для самостоятельного решения.

Предназначены для студентов 1-го курса всех специальностей, обучающихся по программам бакалавриата и специалитета.

Ил. 4. Табл. 8. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543
ББК 24.4

Печатается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Рецензент *− кафедра физики и химии Военного авиационного инженерного университета (г. Воронеж)*

ВВЕДЕНИЕ

В практической деятельности специалистов строительного профиля часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. Химический анализ позволяет: 1) оценить качество сырья; 2) контролировать процесс производства; 3) определить качество выпускаемой продукции; 4) проанализировать отходы производства с целью их утилизации; 5) спланировать мероприятия по охране окружающей среды.

Научной основой химического анализа веществ является *аналитическая химия.* Методы аналитической химии основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*. Аналитический сигнал – это любое проявление химических или физических свойств вещества, которые можно использовать для установления его *качественного* или *количественного состава.* При помощи *качественного анализа* определяют из каких химических элементов, ионов, групп атомов и молекул состоит вещество. *Количественный анализ* позволяет по зависимости аналитического сигнала от концентрации веществ рассчитать содержание компонентов в объекте. Обычно качественный анализ предшествует количественному.

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических или физико-химических методов, реже используют *биологические* методы. *Химические методы* основаны на химических реакциях. Для анализа обычно используют химические реакции с характерным внешним эффектом (выделение газа, появление осадка или окраски и т.д.). Эти внешние эффекты являются в данном случае аналитическими сигналами. Происходящие химические изменения называют *аналитическими реакциями,* а вещества, вызывающие эти реакции, *химическими реагентами.*

При анализе *физическими методами* не прибегают к химическим реакциям, для исследования используют приборы. К физическим методам относят атомно-адсорбционный, люминесцентный и другие виды спектрального анализа, рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию, и т.д.

С помощью *физико-химических методов* изучают физические явления, которые происходят при химических реакциях. Например, в фотоколориметрическом методе измеряют интенсивность окраски в зависимости от концентрации вещества, в кондуктометрическом методе измеряют изменение электрической проводимости и т.д. В хроматографическом анализе определяют не только интенсивность аналитического сигнала, но и время удерживания аналита в хроматографической системе.

Физико-химические и физические методы анализа объединяют под общим названием *инструментальные методы анализа.*

Тема 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Вопросы для подготовки

Теория электролитической диссоциации Аррениуса, диссоциация сильных и слабых электролитов, степень и константа электролитической диссоциации, равновесия в растворах электролитов, диссоциация воды, водородный показатель.

1.2. Вычисление концентрации водородных и гидроксидных ионов и pH в растворах сильных электролитов

Большинство аналитических реакций протекает в растворе. Это реакции нейтрализации, кислотно-основного взаимодействия, осаждения малорастворимых соединений, выделения и поглощения газов и т.д. Поэтому изучение процессов в растворах электролитов является одной из теоретических основ аналитической химии.

При растворении в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы. Количественной мерой процесса диссоциации служит *степень диссоциации α*, которую принято выражать в процентах или долях от единицы. *Степень электролитической диссоциации α* равна отношению числа молекул электролита $N_{дисс}$, распавшегося на ионы в данном растворе, к общему числу его растворенных молекул $N_{раств}$:

$$\alpha = \frac{N_{дисс}}{N_{раств}} \cdot 100, \%.$$

Если перейти к концентрациям вещества, введенного в раствор $c_{раств}$ и продиссоциировавшего $c_{дисс}$, то выражение для степени электролитической диссоциации α выглядит следующим образом:

$$\alpha = \frac{c_{дисс}}{c_{раств}} .100, \ \%.$$

Сильные электролиты в достаточно разбавленных водных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому говорят о 100 %-й диссоциации. К сильным электролитам относят почти все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (NaOH, KOH, RbOH, CsOH и $Ba(OH)_2$), некоторые неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ и др.).

Сильные одноосновные кислоты диссоциируют полностью (α = 100%) в одну ступень с образованием ионов водорода H^+, например:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-.$$

При этом концентрация распавшихся на ионы молекул кислоты $c_{дисс}$ численно будет равна концентрации растворенной кислоты $c_{кисл} = c_{раств}$ и концентрации образовавшихся ионов водорода c_{H^+}:

$$c_{кисл} = c_{H^+}.$$

Сильные однокислотные основания диссоциируют полностью (α = 100%) в одну ступень с образованием гидроксид-ионов OH^-, например:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-.$$

При этом концентрация распавшихся на ионы молекул основания $c_{дисс}$ численно будет равна концентрации растворенного основания $c_{осн} = c_{раств}$ и концентрации образовавшихся гидроксид-ионов c_{OH^-}:

$$c_{осн} = c_{OH^-}.$$

Наиболее приемлемым растворителем в аналитической практике является вода. Вода – очень слабый электролит, ее диссоциация является обратимым процессом:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

В чистой воде, а также в любом водном растворе произведение концентраций H^+ и OH^- есть величина постоянная, называемая *ионным произведением воды* K_w:

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}.$$

При температуре 25 °С $K_w = 10^{-14}$.

В чистой воде $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л. Такие растворы называют *нейтральными*. Если в растворе $c_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л, то *реакция среды кислая*. Когда $c_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л, *реакция среды* является *щелочной*.

При оценке кислотности или щелочности среды удобнее пользоваться не концентрацией водородных ионов, а взятым с обратным знаком значением ее десятичного логарифма, который называется *водородным показателем pH:*

$$pH = -\lg c_{H^+}.$$

Соотношение между реакцией среды и значениями водородного показателя выражается следующим образом: нейтральная среда pH = 7, кислая среда pH < 7, щелочная среда pH > 7.

Протекание многих аналитических реакций существенно зависит от реакции среды в растворе. Качественно реакцию среды можно определить с помощью кислотно-основных *индикаторов* – веществ, окраска которых зависит от pH (табл.1). Эти вещества, например, лакмус, фенолфталеин или метиловый

оранжевый представляют собой слабые органические кислоты (или основания), частично диссоциирующие в растворе:

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^-,$$

где HInd – недиссоциированная молекула индикатора, Ind^- – анион индикатора.

Окраска молекулярной формы HInd и ионной формы Ind^- не совпадают.

Таблица 1

Характеристика некоторых индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора в различных средах		
	кислая	нейтральная	щелочная
лакмус	красный	фиолетовый	синий
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
метиловый оранжевый	розовый	бледно-оранжевый	желтый

Кислотность раствора может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения pH часто является одним из решающих условий ее протекания. Заданное значение pH поддерживается постоянным с помощью *буферных растворов*. *Буферным* называют такой раствор электролитов, в котором pH относительно мало меняется при разбавлении или концентрировании раствора, при добавлении к нему кислоты или щелочи. Буферными свойствами обладают смеси растворов слабых кислот или слабых оснований с их солями ($CH_3COOH + CH_3COONa$, $NH_4OH + NH_4Cl$), а также смеси растворов солей многоосновных кислот (Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4).

Пример 1. Концентрация гидроксид-ионов в растворе с pH = 4 составляет _____ моль/л:

1) 10^{-10} 2) 10^{-12} 3) 10^{-4} 4) 10^{-7}

Решение

- *Выразим концентрацию ионов водорода* c_{H^+} *из формулы для расчета водородного показателя pH*

$$pH = -\lg c_{H^+},$$

$$c_{H^+} = 10^{-pH}.$$

- *Определим концентрацию ионов водорода* c_{H^+} *в растворе с pH* = 4:

$$c_{H^+} = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

- *Воспользовавшись выражением для ионного произведения воды*

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-},$$

определим концентрацию гидроксид-ионов c_{OH^-}:

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}},$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ответ: 1) 10^{-10} *моль/л.*

Пример 2. Раствор азотной кислоты имеет pH = 2. Концентрация кислоты в растворе при 100 %-й диссоциации равна _____ моль/л:

1) 0,001 2) 0,1 3) 0,01 4) 0,05

Решение

- *Азотная кислота является сильной одноосновной кислотой:*

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-.$$

Концентрация ионов водорода c_{H^+} *при* 100 %*-й диссоциации равна общей концентрации кислоты* $c_{кисл}$:

$$c_{H^+} = c_{кисл}.$$

Следовательно, водородный показатель можно рассчитать по формуле

$$pH = -lg\, c_{H^+} = -lg\, c_{кисл}.$$

- *Отсюда концентрация кислоты*

$$c_{кисл} = 10^{-pH},$$

$$c_{кисл} = 10^{-2} = 0{,}01 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 3) 0,01 *моль/л.*

Пример 3. Раствор серной кислоты имеет pH = 1. Концентрация кислоты в растворе при 100 % -й диссоциации равна _____ моль/л.

1) 0,001 2) 0,01 3) 0,5 4) 0,05

Решение

- *Серная кислота является сильной по первой ступени диссоциации:*

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-.$$

Но для аналитических концентраций можно считать, что она полностью диссоциирует по уравнению

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-},$$

то есть концентрация ионов водорода c_{H^+} *в* 2 *раза превышает общую концентрацию кислоты*

$$c_{H^+} = 2 \cdot c_{кисл},$$

$$c_{кисл} = \frac{c_{H^+}}{2}.$$

- *Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе с pH* = 1, *учитывая, что* $c_{H^+} = 10^{-pH}$:

$$c_{H^+} = 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

- *Рассчитаем концентрацию кислоты:*

$$c_{кисл} = \frac{10^{-1}}{2} = 0{,}05 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 4) 0,05 *моль/л.*

Пример 4. Раствор гидроксида бария имеет pH = 12. Концентрация основания при 100 %-й диссоциации равна ____ моль/л:

1) 0,1 2) 0,005 3) 0,01 4) 0,007

Решение

- *Основание $Ba(OH)_2$ является двухкислотным основанием. При* 100 %-*й диссоциации*

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$

концентрация OH^- −ионов в растворах $Ba(OH)_2$ будет в 2 *раза выше, чем общая концентрация основания $c_{осн}$:*

$$c_{OH^-} = 2 \cdot c_{осн},$$

$$c_{осн} = \frac{c_{OH^-}}{2}.$$

- *Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе с pH* = 12, *учитывая, что* $c_{H^+} = 10^{-pH}$:

$$c_{H^+} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

- *Рассчитаем концентрацию гидроксид-ионов, воспользовавшись выражением для ионного произведения воды:*

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-},$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}},$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

- *Рассчитаем концентрацию основания:*

$$c_{осн} = \frac{c_{OH^-}}{2},\ c_{осн} = \frac{10^{-2}}{2} = \frac{0{,}01}{2} = 0{,}005 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 2) 0,005 *моль/л.*

1.3. Задания для самостоятельного решения

1. Концентрация ионов водорода в чистой воде при 25 °C равна _____ моль/л:
   1) $1 \cdot 10^{-4}$ 2) 1 3) 0 4) $1 \cdot 10^{-7}$

2. Размерность концентрации в уравнении $pH = -\lg C_{H+}$ _____ :

1) г/мл 2) г/л 3) % 4) моль/л

3. Раствор серной кислоты имеет pH = 2. Концентрация кислоты в растворе при 100% диссоциации равна _____ моль/л:
   1) 0,001 2) 0,01 3) 0,05 4) 0,005

4. При разбавлении 0,2 М раствора соляной кислоты в 2 раза, pH равен _____:
   1) 13 2) 14 3) 1 4) 4

5. Раствор гидроксида бария имеет pH = 13. Концентрация основания при его 100 %-й диссоциации равна _____ моль/л:
   1) 0,005 2) 0,1 3) 0,01 4) 0,05

6. В 1 л раствора гидроксида калия, имеющего pH = 13, содержится _____ моль KOH:
   1) 0,1 2) 0,5 3) 1 4) 0,2

7. Раствор гидроксида натрия имеет pH = 12. Концентрация основания в растворе при 100%-й диссоциации равна _____ моль/л:
   1) 0,005 2) 0,01 3) 0,1 4) 0,001

Тема 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Вопросы для подготовки к занятию

Качественный химический анализ: алгоритм идентификации; качественный анализ анионов и катионов и его применение для идентификации строительных материалов.

2.2. Идентификация катионов и анионов неорганических веществ

Методы химического качественного анализа базируются на ионных реакциях, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора. Такие аналитические реакции называются *качественными.* Вещества, которые используют для проведения аналитических реакций, называются *реактивами* или *реагентами.*

Реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами, называют *общими*. Например, общей реакцией для ионов кальция Ca^{2+}, бария Ba^{2+} и стронция Sr^{2+} является их взаимодействие с сульфат-ионами SO_4^{2-}, с которыми они образуют белые кристаллические осадки. *Частными* или *характерными реакциями* называют такие, при которых различные реактивы образуют харак-

терные соединения с одним ионом. Например, характерной реакцией иона Ca^{2+} является реакция с оксалатом аммония.

Реактивы, дающие общие реакции, могут быть *групповыми* и служить для отделения одной группы ионов от другой. *Селективными* (избирательными) являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. *Специфические* реактивы реагируют только с одним ионом. Такие реактивы позволяют обнаружить искомый ион в присутствии других ионов. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий открывать йод.

Качественные реакции на некоторые катионы приведены в табл. 2, на анионы – в табл. 3.

Таблица 2

Качественные реакции на катионы

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
H^+ (кислая среда)	лакмус	красное окрашивание
	метиловый оранжевый	розовое окрашивание
Li^+	пламя	карминово-красное окрашивание
Na^+	пламя	желтое окрашивание
K^+	пламя	фиолетовое окрашивание
NH_4^+	щелочь, нагрев	появляется запах аммиака: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$
Ag^+	Cl^-	выпадает белый осадок: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$
Mg^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	образуется белый аморфный осадок: $2Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow (MgOH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$
	гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	образуется белый кристаллический осадок: $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$
	NaOH	образуется белый аморфный осадок: $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$
Ca^{2+}	пламя	кирпично-красное окрашивание
	$(NH_4)_2CO_3$	образуется белый осадок: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$
	оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$	образуется белый осадок: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$

Окончание табл.2

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
Sr^{2+}	пламя	карминово-красное окрашивание
	$(NH_4)_2CO_3$	образуется белый осадок: $Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3\downarrow$
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	образуется белый осадок: $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$
Ba^{2+}	пламя	желто-зеленое окрашивание
	SO_4^{2-}	выпадает белый осадок: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$
Cu^{2+}	вода	гидратированные ионы Cu^{2+} имеют голубую окраску
	избыток аммиака NH_3	образуется темно-синий раствор аммиаката меди
	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]$	образуется красно-коричневый осадок: $2\ Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$
Fe^{2+}	гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$	выпадает темно-синий осадок (турнбулева синь): $3\ Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
Zn^{2+}	H_2S	образуется белый осадок: $Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2H^+$
Pb^{2+}	I^- (KI)	выпадает золотисто-желтый осадок: $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$
	SO_4^{2-}	выпадает белый осадок: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$
Al^{3+}	избыток щелочи NaOH	выпадает осадок гидроксида алюминия: $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$, который при дальнейшем приливании щелочи растворяется
Fe^{3+}	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]$	выпадает темно-синий осадок (берлинская лазурь): $4\ Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$
	SCN^- (роданид калия KCNS или роданид аммония NH_4CNS)	появляется ярко-красное окрашивание: $Fe^{3+} + 3\ CNS^- \rightarrow Fe(CNS)_3$

Таблица 3

Качественные реакции на анионы

Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
OH^- (щелочная среда)	лакмус	синее окрашивание
	фенолфталеин	малиновое окрашивание
F^-	Ca^{2+}	выпадает белый творожистый осадок: $Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2$
Cl^-	Ag^+	выпадает белый творожистый осадок: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$
Br^-	Ag^+	выпадает светло-желтый творожистый осадок: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$
I^-	Ag^+	выпадает желтый творожистый осадок: $Ag+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$
NO_3^-	дифениламин $(C_6H_5)_2NH$	образуется вещество интенсивного синего цвета
S^{2-}	ацетат свинца $Pb(CH_3COOH)_2$	образуется черный осадок $PbS\downarrow$: $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$
SO_4^{2-}	Ba^{2+} ($BaCl_2$)	выпадает белый мелкокристаллический осадок: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$
CO_3^{2-}	H^+ (HCl)	выделяется углекислый газ: $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$
SiO_3^{2-}	H^+	появляется гель кремниевой кислоты: $2H^+ + SiO_3^{2-} \rightarrow H_2SiO_3\downarrow$
PO_4^{3-}	Ag^+	выпадает светло-желтый осадок: $3Ag+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow$
	магнезиальная смесь $MgCl_2+NH_4Cl+NH_4OH$	образуется белый кристаллический осадок: $PO_4^{3-}+Mg^{2+}+NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$

Пример 1. Для обнаружения в растворе катионов кальция применяют__:

1) нитрат аммония
2) оксалат аммония
3) сульфид аммония
4) хлорид аммония

Решение

Для обнаружения в растворе катионов кальция используют оксалат аммония:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl,$$
$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow.$$

Образуется белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4.

Ответ: 2) *оксалат аммония.*

Пример 2. Признаком протекания качественной реакции между йодом и крахмалом является _____:

1) выпадение бурого осадка
2) выделение бурого газа
3) образование синей окраски
4) образование бурой окраски

Решение

Раствор йода окрашивает крахмальный клейстер в синий цвет.

Ответ: 3) *образование синей окраски.*

2.3. Задания для самостоятельного решения

1. Роданид калия KCNS с ионом Fe^{3+} образует _____ раствор:
   1) бледно-зеленый
   2) желтый
   3) кроваво-красный
   4) синий

2. При взаимодействии ионов Fe^{3+} с роданидом калия наблюдается образование _____:
   1) кроваво-красного раствора
   2) темно-синего раствора
   3) темно-синего осадка
   4) бурого осадка

3. Реагентом на ионы Fe^{3+} является вещество, формула которого _____:
   1) NH_4CNS
   2) NH_4Cl
   3) KOH
   4) K_2SO_4

4. Качественная реакция на ионы Fe^{3+} описывается уравнением _____:
   1) $FeCl_3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$
   2) $2FeCl_3 + 3K_2CO_3 \rightarrow Fe_2(CO_3)_3 + 6KCl$
   3) $2FeCl_3 + 3Cu(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CuCl_2$
   4) $FeCl_3 + 3KF \rightarrow FeF_3 + 3KCl$

5. Для селективного обнаружения ионов железа (III) в растворе используется раствор _____:
   1) медного купороса
   2) соли Мора
   3) магнезиальной смеси
   4) желтой кровяной соли

6. Для селективного обнаружения ионов железа (II) в растворе используется раствор _____:
   1) соли Мора
   2) красной кровяной соли
   3) кислоты Каро
   4) реактива Несслера

7. Для обнаружения ионов Cu^{2+} в растворе можно использовать раствор _____:

1) нитрата аммония 3) хлорида аммония
2) бромида аммония 4) аммиака

8. Признаком протекания качественной реакции ионов меди (II) с раствором аммиака является образование _____:
1) черного осадка 3) темно-зеленого раствора
2) темно-синего осадка 4) ярко-синего раствора

9. При взаимодействии ионов меди (II) с раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется _____:
1) красно-коричневый осадок 3) черный осадок
2) темно-синий раствор 4) раствор желтого цвета

10. Ионы натрия окрашивают пламя в _____ цвет:
1) зеленый 3) фиолетовый
2) красный 4) желтый

11. Ионы калия окрашивают пламя в _____ цвет:
1) зеленый 3) фиолетовый
2) красный 4) желтый

13. Ионы Ba^{2+} в растворе можно обнаружить с помощью реагента, формула которого _____:
1) CH_3COOH 3) H_2S
2) HNO_3 4) H_2SO_4

13. Групповым реагентом на ионы кальция, стронция и бария является раствор _____:
1) сероводорода 3) гидроксида натрия
2) азотной кислоты 4) серной кислоты

14. При взаимодействии ионов свинца (II) с йодидом калия образуется _____:
1) осадок черного цвета 3) бурый осадок
2) белый осадок 4) осадок желтого цвета

15. Реагентом для обнаружения ионов цинка в растворе является _____:
1) H_2SO_4 3) HCl
2) H_2S 4) H_3PO_4

16. Черный осадок с сульфид-ионом (S^{2-}) образует ион _____:
1) Ba^{2+} 3) Na^{+}
2) Zn^{2+} 4) Pb^{2+}

17. Силикат-ион (SiO_3^{2-}) обнаруживается в растворе действием _____:
   1) HCl
   2) NaOH
   3) NaCl
   4) $NH_3 \cdot H_2O$

18. Наиболее селективным реагентом для обнаружения катионов аммония является _____:
   1) раствор щелочи
   2) раствор $CuSO_4$
   3) раствор кислоты
   4) раствор $KMnO_4$

19. Доказать присутствие карбонат-иона можно с помощью раствора _____:
   1) сильной кислоты
   2) сероводорода
   3) перманганата калия
   4) щелочи

20. Для качественного обнаружения карбонат-иона используется раствор _____:
   1) сильного основания
   2) органического индикатора
   3) сильной кислоты
   4) средней соли

21. При обнаружении сульфат-ионов раствором соли бария наблюдается образование _____:
   1) белого осадка
   2) бурого осадка
   3) белого раствора
   4) бурого раствора

22. Присутствие нитрат-ионов в растворе можно доказать, используя в качестве реактива _____:
   1) магнезиальную смесь
   2) раствор щелочи
   3) дифениламин
   4) раствор йода

23. Качественным реагентом на фосфат-ионы является _____:
   1) красная кровяная соль
   2) дифениламин
   3) реактив Несслера
   4) магнезиальная смесь

ТЕМА 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. Вопросы для подготовки

Количественный химический анализ: гравиметрический и титриметрический методы исследования и их использование для изучения свойств конструкционных материалов, используемых в строительстве.

3.2. Сущность гравиметрического и титриметрического методов анализа

Количественный анализ – определение содержания (массы, концентрации и т.п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце.

Различают следующие методы количественного химического анализа (табл. 4).

Таблица 4

Классификация химических методов количественного анализа

Метод	Принцип метода
Гравиметрический	Измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соответствующих соединений
Титриметрический	Измерение объема израсходованного на реакцию раствора реактива точно известной концентрации

Гравиметрический метод (гравиметрия) − метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на измерении массы определяемого компонента, выделенном в чистом виде либо в виде соединения определённого состава. Методы гравиметрического анализа делятся на несколько типов (табл.5).

Таблица 5

Методы гравиметрического анализа

Метод	Принцип метода
Выделения	определяемую составную часть выделяют в свободном состоянии и взвешивают
Осаждения	определяемую составную часть осаждают в виде малорастворимого соединения определенного состава, осадок промывают, прокаливают и взвешивают
Отгонки	определяемую составную часть превращают в летучее соединение и отгоняют при нагревании

Соединение, в виде которого осаждается определяемый элемент, называется *осаждаемой формой*, а соединение, в виде которого взвешивается определяемое вещество, − *гравиметрической (весовой) формой*.

Сущность ***титриметрического анализа (титриметрии)*** состоит в определении концентрации веществ, проводимом титрованием.

Титрование осуществляется путём прибавления к точно измеренному объёму исследуемого раствора одного вещества по каплям из бюретки стандартного раствора другого вещества (рис. 1). Раствор, концентрация которого определяется, называется исследуемым, а второй, концентрация которого точно известна, − *рабочим* или *титрантом.* Титрование ведется до *точки эквива-*

лентности. В точке эквивалентности количества эквивалентов реагирующих веществ равны.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях HBr, H_2O, PH_3 эквивалент брома, кислорода, фосфора равен соответственно 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль.

Масса 1 эквивалента элемента называется *молярной массой эквивалента* $M_э$. В приведенных выше соединениях эквивалентные массы Br, O, P соответственно равны 80; 16/2=8 и 31/3=10,3 г/моль.

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с 1 эквивалентом водорода или с 1 эквивалентом любого другого вещества.

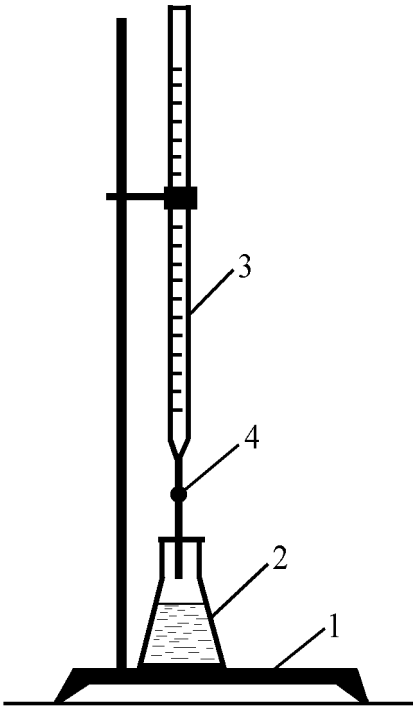

Рис. 1. Схема установки для титрования
1 – штатив;
2 – колба с раствором;
3 – бюретка с кислотой;
4 – "слезка"

Молярная масса эквивалента кислоты равна её молярной массе, деленной на основность кислоты (число атомов водорода):

$$M_э(H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента основания равна его молярной массе, деленной на кислотность основания (число гидроксидных групп):

$$M_э(Ba(OH)_2) = \frac{171}{2} = 85{,}5 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента соли равна ее молярной массе, деленной на произведение числа атомов металла в молекуле на его валентность:

$$M_э(Al_2(SO_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалента $c_э$ выражает число эквивалентов растворённого вещества в единице объёма раствора V, следовательно, $c_э \cdot V$ соответствует числу эквивалентов вещества.

Для однокислотных оснований (NaOH, KOH), одноосновных кислот (HCl, HNO_3) и полученных из них солей (NaCl, KNO_3) молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации $c_э = c_м$.

Для двухосновных кислот (H_2SO_4) и двухкислотных оснований ($Ba(OH)_2$) $c_э = 2\ c_м$.

Если индексом «1» обозначить раствор исследуемого вещества, а индексом «2» − рабочий раствор, то в точке эквивалентности:

$$c_{э(1)} \cdot V_{(1)} = c_{э(2)} \cdot V_{(2)},$$

где $c_э$ – молярная концентрация эквивалента, моль/л;

V – объем раствора, л (мл).

Это выражение называется ***законом эквивалентов***.

Измерив в процессе титрования объёмы исследуемого и рабочего растворов, а также, зная концентрацию рабочего раствора, можно вычислить концентрацию раствора исследуемого вещества.

В методе *нейтрализации*, сущность которого состоит во взаимодействии

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O,$$

точка эквивалентности определяется по изменению окраски *кислотно-основных индикаторов* (табл. 1) таких, как метилоранж, фенолфталеин и др.

Пример 1. Масса осадка, образующегося при смешивании 50 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,2 моль/л и 100 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л равна_____ грамма:

1) 2,16 2) 2,88 3) 1,44 4) 0,72

Решение

- Напишем уравнение химической реакции взаимодействия нитрата серебра с хлоридом натрия:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

- Из уравнения реакции видно, что для взаимодействия требуется 1 *моль* $AgNO_3$ *и* 1 *моль NaCl.*

- Рассчитаем, сколько моль составят 50 *мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией* 0,2 *моль/л и* 100 *мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией* 0,1 *моль/л. Из формулы расчета молярной концентрации растворов , где ν – число моль:*

$\nu\ (AgNO_3) = c_м \cdot V = 0{,}2$ *моль/л* $\cdot$ 0,05 *л* = 0,01 *моль,*

$\nu\ (NaCl) = c_м \cdot V = 0{,}1$ *моль/л* $\cdot$ 0,1 *л* = 0,01 *моль.*

- Исходя из того, что согласно уравнению реакции количество осадка AgCl составляет также 0,01 *моль, рассчитаем массу осадка по формуле* $m = M \cdot \nu$, *где M – молярная масса:*

$m(AgCl) = (108+35{,}5)$ *г/моль* $\cdot$ 0,01 *моль* = 1,435 *г* ≈1,44 *г.*

Ответ: 3) 1,44 *г.*

Пример 2. Объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, необходимый для нейтрализации 50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л равен _____ миллилитрам:

1) 10 2) 40 3) 30 4) 20

Решение

- HCl и NaOH – соответственно одноосновная кислота и однокислотное основание, поэтому $c_э = c_м$. *Тогда, согласно закону эквивалентов*

$$c_м(HCl) \cdot V(HCl) = c_м(NaOH) \cdot V(NaOH),$$

$$0{,}5 \text{ моль/л} \cdot V(HCl) = 0{,}2 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}.$$

Следовательно

$$V(HCl) = \frac{0{,}2 \cdot 50}{0{,}5} = 20 \text{ (мл)}.$$

Ответ: 4) 20 *мл*.

3.3. Задания для самостоятельного решения

1. Для нейтрализации 40 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л требуется раствор, содержащий _____ моль гидроксида натрия:

1) 0,01 2) 0,02 3) 0,04 4) 0,05

2. Объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л, равен _____ миллилитрам:

1) 30 2) 45 3) 60 4) 53

3. Объем раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,1 моль/л, необходимый для осаждения карбонат-ионов из 200 мл раствора карбоната калия с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равен _____ миллилитрам:

1) 200 2) 100 3) 150 4) 300

4. Масса осадка, образующегося при смешивании 200 мл раствора карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л и 100 мл раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равна _____ грамма:

1) 4,5 2) 1,5 3) 2,0 4) 4,0

5. Для осаждения хлорид-ионов из 100 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л требуется раствор, содержащий _____ грамма нитрата серебра:

1) 6,8 2) 5,1 3) 1,7 4) 10,2

6. Объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 20 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/л, равен _____ миллилитрам:

1) 30 2) 50 3) 25 4) 20

7. Для осаждения хлорид-ионов из 200 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л требуется раствор, содержащий _____ грамма нитрата серебра:

1) 6,0 2) 0,5 3) 0,34 4) 0,2

8. Для нейтрализации 150 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,2 моль/л требуется раствор, содержащий _____ грамма(ов) уксусной кислоты:

1) 6,0 2) 5,0 3) 3,6 4) 1,8

9. Для нейтрализации 100 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л требуется раствор, содержащий _____ грамма(ов) уксусной кислоты:

1) 3,6 2) 6,0 3) 5,0 4) 1,8

10. Метод анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений постоянного состава называется _____:

1) физическим 3) гравиметрическим
2) титриметрическим 4) колориметрическим

Тема 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Вопросы для подготовки

Физико-химические методы анализа: оптические, электрохимические, хроматографические методы.

4.2. Основные физико-химические методы анализа

Физико-химические методы основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества, называемого *аналитическим сигналом*, от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе.

Почти во всех физико-химических методах применяются два основных методических приема: *метод прямых измерений и метод титрования* (метод косвенных измерений).

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. При качественном анализе наблюдают сигнал, а при количественном измеряют интенсивность сигнала. Методом прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений является, например, *метод градуировочного графика.* В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала I у нескольких стандартных образцов и строится градуировочный график, обычно в координатах $I = f(c)$, где c – концентрация определяемого компонента в стадартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы, и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества.

В *методах титрования* измеряется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I=f(V)$, где V – объем добавленного титранта. По кривой титрования находится точка эквивалентности.

Наибольшее практическое значение среди физических и физико-химических методов имеют следующие:

1) спектральные и другие оптические методы;
2) электрохимические методы;
3) хроматографические методы.

4.2.1. Спектральные методы анализа

Спектральные и другие оптические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается испусканием (*эмиссия*), поглощением (*абсорбция*) или рассеянием излучения, нетепловым свечением вещества, происходящим после поглощения им энергии возбуждения (*люминесценция*).

Поскольку свет имеет двойственную природу (волновую и корпускулярную), для его описания используют два вида характеристик − *волновые* и *квантовые.* К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым − энергия квантов.

Частота колебаний ν показывает число колебаний в 1 с, измеряется в герцах (Гц).

Длина волны λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в метрах (м) и его долях − например, нанометрах (1 нм = 10^{-9} м).

В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки (табл.6).

Таблица 6

Электромагнитный спектр

Интервал длин волн	Участок спектра
10^{-4} – 0,1 нм	γ - излучение
10^{-2} – 10 нм	рентгеновское излучение
10 – 400 нм	ультрафиолетовое (УФ) излучение
400 – 760 нм	видимый свет
760 – 10^{6} нм	инфракрасное (ИК) излучение
10^{-3} м – 1 м	микроволны
λ > 1 м	радиоволны

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$\nu = c / \lambda,$$

где c — скорость света.

Величину, обратную длине волны, называют *волновым числом* ν' и выражают обычно в обратных сантиметрах (см$^{-1}$).

Энергия электромагнитного излучения E определяется соотношением

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Атомы каждого химического элемента имеют строго определённые резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет. Это приводит к тому, что на спектрах видны линии в определённых местах, характерных для каждого вещества.

Частота ν (или длина волны λ) излучения или поглощения определяется качественным составом вещества. Интенсивность аналитического сигнала пропорциональна концентрации определяемого вещества.

Основные методы спектрального анализа приведены в табл. 7.

Таблица 7

Спектральные методы анализа

Метод анализа	**Аналитический сигнал**	**Качественный анализ**	**Количественный анализ**
Атомно-эмиссионная спектроскопия	спектр излучения	длина волны λ линий спектра излучения	интенсивность линий спектра излучения
Атомно-абсорбционная спектроскопия	спектр поглощения	частота ν (длина волны λ) линий спектра поглощения	интенсивность поглощенного излучения, оптическая плотность *A*

Окончание табл.7

Фото- и спектрофотометрия	спектр поглощения (световой поток)	Длина волны λ максимального светопоглощения	изменение интенсивности светового потока *I*, оптическая плотность *A*
ИК-спектрометрия	колебательный спектр поглощения	волновое число ν' полос пропускания или поглощения	интенсивность максимумов полос в спектре поглощения, пропускание *T*
Люминесценция	спектр люминесценции	возникновение люминесценции, частота ν линий спектра	интенсивность люминесценции

Атомно-спектроскопические методы анализа

Атомная спектроскопия основана на энергетических переходах в атомах.

В ***атомно-эмиссионной спектроскопии*** исследуется *излучение* атомами после их возбуждения. В качестве источников возбуждения (атомизации) применяют пламя, электрическую дугу, электрическую искру и т.д.

Наличие в спектре характерных линий, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в анализируемом объекте (качественный анализ). Интенсивность линий спектров позволяет рассчитать концентрации вещества в пробе (количественный анализ).

Атомно-эмиссионная фотометрия пламени – разновидность эмиссионного спектрального анализа, в котором источником возбуждения является пламя. Вследствие невысокой температуры в пламени излучают в основном щелочные и щелочно-земельные металлы.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на *поглощении* излучения невозбужденными атомами (атомизация пламенная или электротермическая). При пламенной атомизации раствор исследуемого вещества распыляют в пламя газовой горелки. Через образовавшийся атомный пар пропускают линейчатое излучение, соответствующее атомному спектру определяемого элемента. Световой поток после прохождения через поглощающий слой регистрируют с помощью фотоэлемента. Аналитическим сигналом является уменьшение интенсивности излучения в результате его поглощения. Поглощающая способность вещества в соответствии с *законом поглощения Бугера–Ламберта−Бера* служит мерой концентрации определяемого элемента.

Молекулярно-спектроскопические методы анализа

Абсорбционная молекулярная спектроскопия основана на поглощении излучения молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой

и инфракрасной областях спектра (***спектрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектрометрия***).

Спектрофотометрию и фотоколориметрию объединяют в группу фотометрических методов анализа, отличающихся типом спектральных приборов, используемых для регистрации сигналов. Спектрофотометры регистрируют монохроматическое излучение, т.е. излучение строго определенной длины волны, в видимой, УФ- или ИК-областях спектра. Фотоэлектроколориметры благодаря использованию светофильтров регистрируют световой поток в узкой области видимого света.

Фотометрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор. Основной закон светопоглощения – ***закон Бугера−Ламберта−Бера*** связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества с концентрацией вещества и толщиной слоя:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c},$$

где I_0 – интенсивность падающего светового потока; I – интенсивность прошедшего светового потока; ε – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волны; l –толщина поглощающего слоя; c – молярная концентрация поглощающего вещества.

Отношение интенсивностей световых потоков, прошедших и падающих в исследуемый раствор называется *пропусканием T (%):*

$$T = I / I_0.$$

Взятый с обратным знаком логарифм T называется *оптической плотностью (поглощением или светопоглощением) A:*

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I},$$

$$A = \varepsilon l c.$$

Оптическая плотность раствора A прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора c и толщине слоя раствора l. Графическая зависимость оптической плотности раствора от концентрации $A=f(c)$ называется *градуировочным графиком*. По изменению интенсивности светового потока с помощью градуировочного графика можно определить концентрацию вещества в исследуемом растворе.

Качественной характеристикой вещества в данных методах является длина волны.

ИК-спектрометрия (абсорбционная молекулярная спектрометрия) основана на поглощении ИК-излучения. ИК-спектры возникают в результате колебательного движения молекул. Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ (качественный анализ). Различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одну и ту же атомную группировку, дают в ИК-спектре полосы поглощения одной и

той же частоты. Количественный анализ по ИК-спектрам проводится также на основании закона поглощения Бугера−Ламберта−Бера.

Люминесцентный анализ

Люминесценция – свечение атомов, молекул и других частиц, возникающее при возвращении из возбужденного состояния в основное. Люминесцирующая частица является самостоятельным источником света, преобразующим поглощенную энергию возбуждения в собственное излучение. Перевод частиц вещества в возбужденное состояние может осуществляться различными способами, например, при помощи излучения УФ и видимого спектрального диапазона (*фотолюминесценция* или *флуоресценция*), энергии химических реакций (*хемолюминесценция*) и т.д.

В люминесцентном анализе чаще всего используется свечение молекул – молекулярная фотолюминесценция. Интенсивность люминесценции линейно зависит от концентрации вещества.

4.2.2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом, связанным с составом и концентрацией раствора, служит измеряемый электрический параметр, например, потенциал (E, В), сила тока (I, мкА или мА), электрическая проводимость (L, См) или количество электричества (Q, Кл).

Для любых электрохимических измерений необходима *электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка*, составной частью которой является анализируемый раствор. Один из электродов электрохимической ячейки называют *индикаторным*. Он обратимо реагирует на изменение состава анализируемого раствора таким образом, чтобы по наличию или отсутствию аналитического сигнала и его интенсивности можно было бы судить, есть ли определяемый компонент в растворе и сколько его. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому его изготавливают из инертных токопроводящих материалов (платина, ртуть, золото, графит). Другой электрод электрохимической ячейки является *электродом сравнения.* Он характеризуется постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом. Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод. На практике обычно используют хлоридсеребряный и каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволочки, покрытой слоем труднорастворимого хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия (рис.2). При применении насыщенного раствора хлорида калия потенциал хлоридсеребряного электрода при 25 ℃ равен 0,22 В.

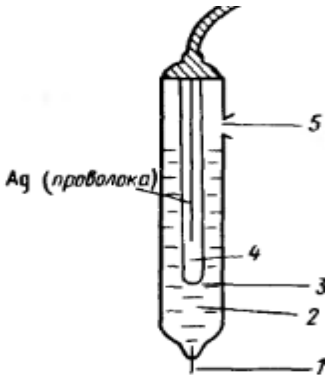

Рис. 2. Схема хлоридсеребряного электрода сравнения

1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором;
2 – насыщенный раствор KCl; 3 – отверстие для контакта;
4 – труднорастворимый AgCl; 5 – отверстие для ввода KCl

Классификация электрохимических методов анализа приведена в табл. 8.

Таблица 8

Электрохимические методы анализа

Метод анализа	Измеряемый параметр (аналитический сигнал)	Условия измерения
Потенциометрия	потенциал *E*, В	*I=0*
Вольтамперометрия	ток *I*, мкА	$I=f(E_{налож})$
Кулонометрия	количество электричества *Q*, Кл	*I* или *E=const*
Кондуктометрия	электропроводность *L*, См	$I_{перем}$

Потенциометрия

Основу ***потенциометрического метода*** анализа (***потенциометрии***) составляет зависимость потенциала электрода от концентрации (активности) определяемого иона, описываемая ***уравнением Нернста***:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{c_{ox}}{c_{red}},$$

где E – потенциал электрода; E^0 – стандартный электродный потенциал; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; c_{ox}, c_{red} – концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм, т.е. концентрации ионов в высшей и низшей степени окисления.

Различают прямую потенциометрию (*ионометрию*) – непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и косвенную − *потенциометрическое титрование* – регистрация изменения

потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

Для потенциометрических измерений (измерения электродного потенциала) собирают электрохимическую цепь, состоящую из индикаторного электрода и электрода сравнения. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от природы определяемых ионов. Электрохимическую цепь подсоединяют к потенциометру и измеряют величину ЭДС.

В потенциометрии используют металлические и мембранные (ионоселективные) индикаторные электроды. Наибольшее практическое применение нашел *стеклянный электрод*, относимый к мембранным ионоселективным электродам, и используемый для определения pH. Главной частью стеклянного электрода является тонкая стеклянная pH-чувствительная мембрана, приготовленная из особого стекла. Стеклянный электрод представляет собой тонкостенную колбочку, выполненную из этого стекла, с впаянной в неё серебряной проволочкой. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в 0,1 М соляной кислоте (рис.3).

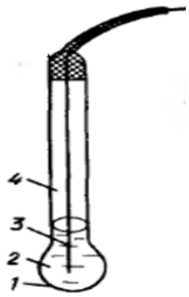

Рис. 3. Схема стеклянного электрода для измерения pH
1 - стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl;
3 – серебряная проволочка; 4 – стеклянная трубка

Для измерения pH водных растворов электрохимическую цепь составляют из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Измерительный прибор – pH-метр или иономер. Для настройки прибора или построения калибровочного графика используют буферные растворы с известными значениями pH.

Вольтамперометрия

Вольтамперометрические методы анализа основаны на изучении зависимости силы тока от налагаемого на электролитическую ячейку внешнего напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (индикаторный) и неполяризуемый электрод сравнения, например, хлоридсеребряный. Если в качестве работающего электрода выбран электрод с постоянно обновляющейся поверхностью, например, ртутный капающий электрод, то метод анализа называют *полярографическим* или *полярографией.*

Прибор, который позволяет равномерно увеличивать подаваемое напряжение и регистрировать силу проходящего тока, называется полярографом, а получаемый график зависимости силы тока от напряжения – вольтамперограммой или полярограммой.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны $E_{1/2}$ является качественной характеристикой вещества, а предельный диффузионный ток $I_{пр}$ связан с его концентрацией в растворе.

Кулонометрия

Кулонометрический метод анализа (***кулонометрия)*** основан на измерении *количества электричества,* израсходованного на электролиз определенного количества вещества. Электричество расходуется на электрохимические реакции, приводящие к восстановлению или окислению определяемого вещества или же к получению промежуточного реагента, который количественно взаимодействует с определяемым веществом. Основу количественного определения веществ в кулонометрии составляют ***законы электролиза Фарадея***, устанавливающие связь между массой превращенного вещества m и количеством израсходованного при этом электричества Q:

$$m = \frac{MQ}{nF},$$

где m – масса электрохимически превращенного вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; Q – количество электричества, Кл; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции, F − постоянная Фарадея, равная ≈ 96500 Кл/моль.

Таким образом, масса электропревращённого вещества зависит только от количества электричества.

Если электролиз проводят при постоянном токе, то количество электричества Q за время электролиза t при постоянной силе тока I равно

$$Q = It.$$

Единицами количества электричества служат кулон (Кл) и фарадей (F). Кулон – это количество электричества, переносимое за 1 с при постоянном токе в 1 А, то есть 1 Кл = 1 А·с. Фарадей – это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль эквивалентов вещества, он равен заряду, который несет на себе 1 моль ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) электронов: 1 F = 96487 Кл ≈ 96500 Кл.

Непременное условие получения правильных результатов в кулонометрии − 100%-й выход по току в процессе электролиза.

Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа (***кондуктометрия***) основан на измерении электрической проводимости растворов электролитов, которая обусловлена движением ионов.

Электрической проводимостью L называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля:

$$L = \frac{1}{R},$$

где R – сопротивление.

Измеряется электрическая проводимость в сименсах (См): 1 См = $Ом^{-1}$.

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух жестко закрепленных электродов, впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают исследуемый раствор. Подключают ячейку к источнику переменного тока высокой частоты. Прибор для измерения электропроводности называется кондуктометром.

Удельная проводимость $\varkappa$ – это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя электродами площадью 1 $см^2$, находящимися на расстоянии 1 см. Если *l* – расстояние между электродами, а *s* – площадь электрода, то

$$\varkappa = L\frac{l}{s}.$$

Отношение *l/s* называется *постоянной ячейки К:*

$$\varkappa = L \cdot K.$$

Методы *прямой кондуктометрии* основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации. Обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных ионов. В методах *кондуктометрического титрования* измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности. В этом методе используют такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение электрической проводимости после точки эквивалентности.

4.2.3. Хроматографические методы анализа

Хроматография – метод разделения и определения веществ в динамических условиях, основанный на различной *сорбционной способности* определяемых веществ.

Сорбцией называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (*сорбентом*) газообразного или растворенного вещества (*сорбата*), обратный процесс называют *десорбцией*.

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной фазы − сорбента. Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично сорбируется, а сорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

Неподвижной фазой служит твердое пористое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижная* фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют *элюентом*, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, − *элюатом.*

В элюате тем или иным способом определяют содержание компонентов. Устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки называется *детектором,* а графический результат регистрирования зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени – *хроматограммой*.

Хроматографическая колонка – трубка, наполненная сорбентом или полая трубка с нанесенным на внутреннюю поверхность сорбентом (или неподвижной фазой), в объеме которого осуществляется хроматографическое разделение смеси веществ.

Основными параметрами хроматограммы является *время удерживания* сорбата в хроматографической колонке и площадь хроматографического пика сорбата, который прямо пропорционален концентрации хроматографируемого вещества.

Различают 2 разновидности хроматографического анализа – *газовая хроматография* и *жидкостная хроматография.* В первом случае подвижной фазой является *газ-носитель* (обычно аргон или азот), во втором случае – *жидкость* (индивидуальный или смешанный растворитель, раствор). В настоящее время с помощью хроматографических методов определяется или контролируется качество примерно 80 % всех промышленно выпускаемых веществ и материалов. На рис. 4 дана принципиальная схема газового хроматографа с типовым пламенно-ионизационным детектором.

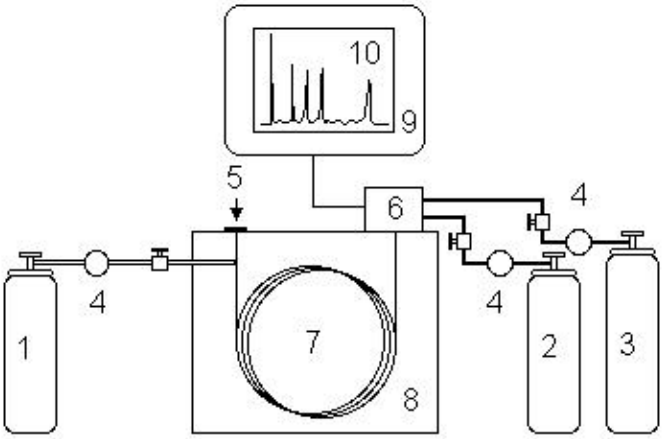

Рис. 4. Схема газового хроматографас пламенно-ионизационным детектором
1 — баллон с газом-носителем; 2 — баллон с водородом (или генератор водорода);
3 – баллон с воздухом (или компрессор); 4 – регулятор давления,
5 - устройство для дозирования пробы (инжектор), связанное с испарителем пробы;
6 — пламенно-ионизационный детектор; 7 — капиллярная колонка; 8 — термостат;
9 – компьютеризованная система обработки сигнала детектора; 10 — хроматограмма

Наиболее информативным современным хроматографическим методом является *хромато-масс-спектрометрия.* В этом методе хроматографическая система совмещена с масс-спектрометром.

4.3. Задания для самостоятельного решения

Спектральные методы анализа

Атомно-спектроскопические методы анализа

1. Метод анализа, основанный на изучении спектров испускания, называется _____:

1) атомно-абсорбционным 3) люминесцентным
2) эмиссионным 4) электронно-графическим

2. Метод, основанный на испускании (эмиссии) квантов электромагнитного излучения возбужденными атомами, называется _____:

1) атомно-эмиссионным 3) атомно-флуоресцентным
2) атомно-спектральным 4) атомно-резонансным

3. Атомно-эмиссионные методы анализа основаны на способности возбужденных атомов вещества _____ электромагнитное излучение:

1) отклонять 3) преломлять
2) испускать 4) поглощать

4. Процесс перевода вещества в атомарное состояние называется _____:

1) эмиссией
2) ионизацией
3) атомизацией
4) распылением

5. Атомизация вещества чаще всего осуществляется с использованием _____:

1) ультразвука
2) пламени
3) высокого давления
4) радиочастоты

6. Наиболее удобным источником перевода вещества в атомарное состояние, является _____:

1) радиочастота
2) ультразвук
3) механическое воздействие
4) пламя

7. Интенсивность излучения при прохождении через образец в методе атомно-адсорбционной спектроскопии _____:

1) не изменяется
2) уменьшается
3) увеличивается
4) изменяется неоднозначно

8. Метод, основанный на поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения атомами вещества в свободном состоянии, называется _____:

1) эмиссионным
2) люминесцентным
3) спектрофотометрическим
4) атомно-абсорбционным

Молекулярно-спектроскопические методы анализа

1. В спектральных методах анализа величиной, пропорциональной количеству определяемого вещества, является _____:

1) электродный потенциал
2) напряжение поля
3) сила тока
4) оптическая плотность

2. Зависимость количества поглощенного образцом излучения от концентрации и толщины поглощающего слоя описывается законом _____:

1) Эйнштейна
2) Бугера -Ламберта- Бера
3) Ван-Дер-Ваальса
4) Вант-Гоффа

3. Методы анализа, основанные на способности вещества поглощать свет определенной длины волны, называются _____:

1) спектрофотометрическими
2) фотоэмиссионными
3) потенциометрическими
4) радиометрическими

4. Метод количественного определения веществ, основанный на поглощении излучения молекулами, называется _____:

1) спектрофотометрией 3) потенциометрией
2) кулонометрией 4) кондуктометрией

5. Зависимость величины оптической плотности от концентрации вещества в растворе называется уравнением _____:

1) Фарадея 3) Нернста
2) Ильковича 4) Бугера-Ламберта- Бера

6. В методе спектрофотометрии экспериментальной величиной, значение которой пропорционально концентрации вещества, является _____:

1) оптическая плотность 3) длина волны
2) пропускаемость 4) сила тока

7. Величина, которая является качественной характеристикой вещества и зависит от его природы в методе спектрофотометрии, называется _____:

1) длиной волны 3) амплитудой сигнала
2) интенсивностью поглощения 4) световым потоком

8. Величина, которая является количественной характеристикой вещества и зависит от его природы в методе спектрофотометрии, называется _____:

1) амплитудой сигнала 3) разностью потенциалов
2) световым потоком 4) длиной волны

9. Величина, зависящая от концентрации анализируемого вещества в методе спектрофотометрии, называется _____:

1) интенсивность излучения 3) длина волны
2) интенсивность окраски 4) оптическая плотность

Люминесцентный анализ

1. Физический метод анализа, в основе которого используется способность электромагнитного излучения вызывать свечение исследуемого объекта, называется _____:

1) атомно-абсорбционным 3) спектрофотометрическим
2) люминесцентным 4) эмиссионным

2. Метод люминесценции, основанный на возбуждении молекул электромагнитным излучением в виде света видимой и ультрафиолетовой области, называется _____:

1) хемолюминесценцией 3) электролюминесценцией
2) биолюминесценцией 4) фотолюминесценцией

3. Свечение атомов, молекул или других частиц, возникающее при электронных переходах из возбужденного состояния в основное, называется _____:

1) эмиссией
2) релаксацией
3) фотометрией
4) люминесценцией

Электрохимические методы анализа

Потенциометрия

1. Метод анализа, основанный на зависимости потенциала электрода от концентрации ионов, называется _____:

1) потенциометрия
2) кулонометрия
3) кондуктометрия
4) полярография

2. В потенциометрическом методе анализа изменение концентрации потенциалопределяющего иона влияет на величину _____:

1) электропроводности раствора
2) количества электричества
3) электродного потенциала
4) внешнего напряжения

3. В методе потенциометрии экспериментально измеряемой величиной, является _____:

1) сила тока
2) ЭДС
3) количество электричества
4) напряжение

4. При определении концентрации ионов водородов методом потенциометрии наибольшее применение получил _____ электрод:

1) металлический
2) стеклянный
3) кислородный
4) хлоридсеребряный

5. Для потенциометрического определения pH растворов в качестве индикаторного наиболее часто используется _____ электрод:

1) металлический
2) стеклянный
3) газовый
4) хлоридсеребряный

Вольтамперометрия

1. Метод вольтамперометрии основан на прямо пропорциональной зависимости между концентрацией вещества и _____:

1) проницаемостью
2) ЭДС
3) частотой
4) силой тока

2. Метод анализа, основанный на зависимости силы тока, протекающего через электролитическую ячейку от внешнего напряжения, называется _____:

1) кондуктометрия
2) фотометрия
3) вольтамперометрия
4) кулонометрия

Кулонометрия

1. Основой кулонометрического метода анализа является уравнение _____:

1) Гесса
2) Бугера-Ламберта- Бера
3) Нернста
4) Фарадея

2. Метод кулонометрии основан на использовании закона _____:

1) Эйнштейна
2) Клайперона-Клаузиуса
3) Фарадея
4) Бугера-Ламберта- Бера

3. Метод анализа, основанный на зависимости массы преобразованного вещества от количества электричества, называется _____:

1) кондуктометрия
2) полярография
3) потенциометрия
4) кулонометрия

4. Метод кулонометрии основан на зависимости количества выделившегося на электродах вещества от _____:

1) потенциала электрода
2) ЭДС
3) количества электричества
4) длины волны

Кондуктометрия

1. Метод, основанный на измерении электропроводности растворов или расплавов электролитов, называется _____:

1) спектрометрией
2) вольтамперометрией
3) кондуктометрией
4) кулонометрией

2. Методами кондуктометрии можно анализировать только вещества, являющиеся _____:

1) коллоидами
2) электролитами
3) высокомолекулярными
4) диэлектролитами

3. При кондуктометрическом методе анализа измеряют величину _____:

1) оптической плотности
2) электропроводности
3) потенциала
4) интенсивности излучения

4. Метод анализа, основанный на зависимости электропроводности от концентрации электролита, называется _____:

1) полярографией
2) кондуктометрией
3) рефрактометрией
4) кулонометрией

Хроматографические методы анализа

1. Метод определения веществ, основанный на их различной способности адсорбироваться, называется _____:

1) полярография
2) хроматография
3) спектрография
4) топография

2. Устройство для непрерывной регистрации концентрации компонентов, выходящих из колонки, называется _____:

1) титратором
2) фотометром
3) детектором
4) пирометром

3. Хроматографические методы анализа основаны на различной _____ способности определяемых веществ:

1) сорбционной
2) электрохимической
3) фотохимической
4) окислительно-восстановительной

4. Вещество, на поверхности которого происходит разделение и концентрирование анализируемых веществ в методе хроматографии, называется _____:

1) элюент
2) сорбтив
3) сорбент
4) сорбат

5. В жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы применяют жидкости в виде:

1) растворов сорбата
2) смеси элюента и элюата
3) смесей растворителей или растворов
4) экстрагента сорбата

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа / В.П. Васильев. − М.: Дрофа, 2005. − 366 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев.− М.: Дрофа, 2005. − 383 с.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в 2 кн. Кн. 1. Учеб. для вузов/Ю. А. Золотов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк. , 2004. — 361 с.
4. Золотов, Ю. А. История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В. И. Вершинин. − М.: Академия, 2008. − 461 с.
5. Кельнер Р., Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1/Р. Кельнер. - М.: Мир-Аст, 2004. - 607 с.
6. Кельнер Р. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2/Р. Кельнер - М.: Мир-Аст, 2004. - 726 с.
7. Рудаков О.Б. Артамонова О.В., Барсукова Л.И. и др. Вопросы прикладной химии в строительном материаловедении. Учеб. пособие. Воронеж, ВГАСУ, 2007. - 168 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 3
Тема 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ……. 4
Тема 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ……... 9
Тема 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ……. 15
Тема 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА…….. 20
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК…… 36

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Методические указания
к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке
к интернет-тестированию по химии
для студентов 1-го курса всех специальностей

Составители: Слепцова Ольга Валентиновна
Кукина Ольга Борисовна
Рудаков Олег Борисович

Подписано в печать 7.02.2011. Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 2,3.
Усл.-печ. л. 2,4. Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ №

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства
учебной литературы и учебно-методических пособий
Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84