|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| СОГЛАСОВАНО  на заседании цикловой комиссии  Протокол №\_\_\_ от «\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_20\_\_\_г  Председатель \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | УТВЕРЖДАЮ  Директор ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга  \_\_\_\_\_\_\_\_ А.Н. Садчиков  «\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_20\_\_\_г. |

**Программа**

текущего контроля и промежуточной аттестации

по дисциплине ОП.03 Аналитическая химия

для специальности 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений»

форма обучения: очная

вид подготовки: базовая

Содержание

|  |  |
| --- | --- |
| Пояснительная записка  Требования к результатам освоения основной профессиональной образовательной программы |  |
| Содержание дисциплины |  |
| Текущий контроль |  |
| Промежуточная аттестация |  |
| Контроль и оценка результатов освоения дисциплины |  |
| Перечень рекомендуемых учебных изданий, Интернет-ресурсов, дополнительной литературы |  |
| Лист ознакомления обучающихся |  |
| Приложение |  |

**Пояснительная записка**

Программа текущего контроля и промежуточной аттестации (далее – Программа) разработана в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по специальности 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений.

Организация разработчик: ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга.

Разработчики: преподаватель специальных дисциплин ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга Левина М.В.

Настоящая программа разработана в соответствии с требованиями следующих нормативных документов:

- федеральный закон «Об образовании в РФ» от 21 декабря 2012 года №273;

- федеральный государственный образовательный стандарт (далее – ФГОС СПО) по специальности среднего профессионального образования 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений - «Положение о текущем контроле и промежуточной аттестации обучающихся в ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга;

- рабочая программа ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга по дисциплине ОП. 03 Аналитическая химия;

- учебный план ГАПОУ НГРТ г. Оренбурга по 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений;

- календарный график учебного процесса по специальности 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений.

**Требования к результатам освоения основной профессиональной образовательной программы**

1.1. Область применения программы.

Рабочая программа учебной дисциплины является частью рабочей основной профессиональной образовательной программы в соответствии с ФГОС по специальности СПО 240138 «Аналитический контроль качества химических соединений».

1.2. Место дисциплины в структуре основной профессиональной образовательной программы: общепрофессиональные дисциплины.

1.3. Цели и задачи дисциплины – требования к результатам освоения дисциплины:

В результате основания дисциплины студент должен уметь:

* описывать механизм химических реакций количественного и качественного анализа;
* обосновывать выбор методики анализа, реактивов и химической аппаратуры по конкретному заданию;
* проводить количественный и качественный анализ с соблюдением правил техники безопасности;
* анализировать смеси катионов и анионов;
* контролировать и оценивать протекание химических процессов;
* проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакций;
* проводить анализы и оценивать достоверность результатов;

В результате основания дисциплины студент должен знать:

* агрегатные состояния вещества;
* аналитическую классификацию ионов;
* аппаратуру и технику выполнения анализов;
* значение химического анализа, методы качественного и количественного анализа химических соединений;
* периодичность свойств элементов;
* теоретические основы методов анализа;
* теоретические основы химических и физико-химических процессов;
* технику выполнения анализов;

- типы ошибок в анализе;

- устройство основного лабораторного оборудования и правила его эксплуатации.

В процессе обучения у студента продолжают формироваться следующие общие компетенции:

ОК 2. Организовывать собственную деятельность, выбирать типовые методы и способы выполнения профессиональных задач, оценивать их эффективность и качество.

ОК 3. Принимать решения в стандартных и нестандартных ситуациях и нести за них ответственность.

ОК 4. Осуществлять поиск и использование информации, необходимой для эффективного выполнения профессиональных задач, профессионального и личностного развития.

ОК 5. Использовать информационно-коммуникационные технологии в профессиональной деятельности.

ОК 6. Работать в коллективе и команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями.

ОК 7. Брать на себя ответственность за работу членов команды (подчиненных), результат выполнения заданий.

ОК 8. Самостоятельно определять задачи профессионального и личностного развития, заниматься самообразованием, осознанно планировать повышение квалификации.

ОК 9. Ориентироваться в условиях частой смены технологий в профессиональной деятельности.

В процессе обучения у студента формируются знания о профессиональных компетенциях: ПК 2.2. Подготавливать реагенты и материалы, необходимые для проведения анализа.

ПК 2.4. Проводить качественный и количественный анализ неорганических и органических веществ химическими методами.

А также формируются элементы профессиональных компетенций:

4

ПК 1.1. Оценивать соответствие методики задачам анализа по диапазону измеряемых значений и точности.

ПК 1.2. Выбирать оптимальные методы анализа.

ПК 1.3. Оценивать экономическую целесообразность использования методов и средств анализа и измерений.

ПК 2.1. Обслуживать и эксплуатировать оборудование химико-аналитических

лабораторий.

ПК 2.3. Обслуживать и эксплуатировать коммуникации химико-аналитических лабораторий.

ПК 2.5. Проводить качественный и количественный анализ неорганических и органических веществ физико-химическими методами.

ПК 2.6. Проводить обработку результатов анализов с использованием аппаратно-программных комплексов.

ПК 2.7. Работать с химическими веществами и оборудованием с соблюдением техники безопасности и экологической безопасности.

ПК 3.1. Планировать и организовывать работу персонала производственных подразделений.

ПК 3.2. Организовывать безопасные условия труда и контролировать выполнение правил техники безопасности, производственной и трудовой дисциплины, правил внутреннего трудового распорядка.

ПК 3.3. Анализировать производственную деятельность подразделения.

Выписка из учебного плана

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Индекс дисциплины и курсов | Наименование дисциплины и курсов | Форма промежуточной аттестации | Учебная нагрузка обучающихся  (час) | | | | Курс  2 | |
| Самостоятельная работа | Всего занятий | в том числе | | Семестр | |
| ЛПЗ\*\* | Лекций, уроков | 3 | 4 |
| ОП. 03 | Аналитическая химия | Э\* | 77 | 154 | 64 | 90 | 74 | 80(э) |

\* - экзамен;

\*\* - лабораторные и практические занятия.

Планирование текущего контроля и промежуточной аттестации

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Наименование раздела дисциплины | Текущий контроль | Промежуточная аттестация |
| Методы текущего контроля и оценки результатов | Экзамен |
| 1 | Раздел 1 | Устный опрос, письменный опрос (карточки заданий), тестирование по темам раздела, а/з ситуаций |
| 2 | Раздел 2 | Устный опрос, письменный опрос (карточки заданий), тестирование по темам раздела |

**Содержание разделов дисциплины**

Тема 1.Аналитическая химия: предмет, задачи и перспективы развития.

Тема 2. Теоретические основы аналитической химии: основные положения, значение, область применения. Теория растворов. Концентрация: виды, методика расчета. Закон действующих масс. Константы равновесия, их типы. Балансовые уравнения равновесных состояний. Понятие pH. Буферные растворы. Растворимость осадков. Гидролиз солей. Амфотерные соединения. Окислительно-восстановительные реакции. Коллоидные растворы. Двойные и комплексные соли.

Тема 3. Качественный анализ: предмет, задачи, методы, системы. Аналитическая реакция: характеристика, признаки, условия, чувствительность, способы проведения. Аналитическая классификация ионов: принцип, виды и характеристики. Качественный анализ ионов: классификация ионов, групповой реагент, частные реакции, условия и техника проведения, оборудование, реактивы, безопасность труда. Качественный анализ катионов. Качественный анализ анионов. Анализ неизвестного вещества, на примере аналитической лаборатории Агрохимцентра.

Тема 4. Количественный анализ: методы, классификация, реактивы, оборудование, техника выполнения, расчеты результатов определений, безопасность труда. Гравиметрический анализ, методы. Титриметрический анализ, методы. Методы: нейтрализации, окисление, восстановления, осаждения, комплексометрии.

Тема 5. Анализ органических соединений: принципы, виды, область применения, оборудование, реактивы, техника выполнения, безопасность труда. Элементный анализ органических соединений: качественный и количественный. Функциональный анализ органических соединений: органических кислот, адельгидов, кетонов, оксисоединений, амино - и нитросоединений, на примере лабораторий «Газпром добыча Оренбург».

Тема 6. Физические методы анализа: назначение, классификация, определяемые физические параметры, оборудование, техника выполнения, безопасность труда.

Тема 7. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: классификация, характеристика, виды, область применения, оборудование, техника выполнения, расчет результатов анализа, методика построения градуировочного графика, безопасность труда. Оптические методы анализа: колориметрия, фотометрия, спектрометрия, нефелометрия, турбидиметрия, люминесцентный метод, эмиссионный спектральный анализ, фотометрия пламени, рефрактометрия. Электрохимические методы анализа: потенциометрия, кондуктометрия, полярография, амперометрия, кулонометрия. Методы разделения и концентрирования: хроматография, экстракция, на примере лабораторий «Оренбургбургаз», «Газпром добыча Оренбург».

Тема 8. Технический анализ: назначение, классификация, методы, виды, способы, техника выполнения, оборудование, реактивы, расчет, результатов анализов, область применения, безопасность труда. Технический анализ воды, газов, твердого топлива, катализаторов, на примере лабораторий «Южуралнефтегаза».

Тема 9. Аналитический контроль производства: организация, задачи, методы, контрольные точки производства, показатели качества, перспективы совершенствования, на примере ведущих аналитических лабораторий Оренбуржья.

**Текущий контроль**

Текущий контроль предназначен для проверки качества усвоения материала по изученной теме, стимулирования своевременной учебной работы студентов и получения обратной связи для планирования и осуществления корректирующих и предупреждающих действий, а также, при необходимости, и коррекции методики проведения занятий.

Текущий контроль проводится в форме: устного и письменного опроса; оценивания лабораторных и практических занятий, выполнение тестов.

Объектом оценки при текущем контроле могут выступать:

- письменные и устные ответы обучающихся;

- лабораторные и практические занятия;

- доклады, рефераты; сообщения.

Результаты текущего контроля оцениваются по стандартной шкале: отлично, хорошо, удовлетворительно, неудовлетворительно. И регистрируются в журнале учета теоретического обучения.

Положительная оценка («3», «4», «5») выставляется, когда студент показал владение основным программным материалом. Оценка «5» выставляется при условии безупречного ответа либо при наличии 1-2 мелких погрешностей, «4» - при наличии 1-2 недочетов. Неудовлетворительная оценка («1», «2») выставляется в том случае, когда студент показал неусвоение основного программного материала.

При оценке знаний необходимо учитывать основные качественные характеристики овладения учебным материалом: имеющиеся у студентов фактические знания и умения, их полноту, прочность, умение применять на практике в различных ситуациях, владение терминологией и специфическими способами обозначения и записи.

Результат оценки зависит от наличия и характера погрешностей, допущенных при устном ответе или в письменной работе. Среди погрешностей можно выделить ошибки, недочеты и мелкие погрешности.

Погрешность считается ошибкой, если она свидетельствует о том, что студент не овладел основными знаниями и умениями, и их применением.

К недочетам относятся погрешности, свидетельствующие о недостаточно прочном усвоении основных знаний и умений или отсутствии знаний, которые в соответствии с программой не считаются основными. Недочетом также считается погрешность, которая могла бы расцениваться как ошибка, но допущена в одних случаях и не допущена в других аналогичных случаях. К недочетам относятся погрешности, объясняемые рассеянностью или недосмотром, небрежная запись.

К мелким погрешностям относятся погрешности в устной и письменной речи, не искажающие смысла ответа или решения, случайные описки и т.п.

Вопрос об отнесении погрешности к ошибкам, недочетам или мелким погрешностям решается преподавателем в соответствии с требованиями к усвоению материала на данном этапе обучения.

Если одна и та же ошибка (недочет) встречается несколько раз, то это рассматривается как одна ошибка (один недочет). Зачеркивания и исправления ошибкой считать не следует.

**Промежуточная аттестация**

Итоговый контроль обучающихся на соответствие их персональных достижений поэтапным требованиям, соответствующим ОПОП СПО дисциплины ОП 03 «Аналитическая химия» для специальности 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений» в виде экзамена.

Билет содержит два теоретических и один практический (задача) вопросы. Данные вопросы являются основой для составления контрольно-измерительных материалов учебной дисциплины.

Контрольно-измерительные материалы ОП 03 «Аналитическая химия» составлены в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта (далее - ФГОС) по специальности среднего профессионального образования (далее - СПО) 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений».

Цель контрольно-измерительных материалов выявить полноту и глубину усвоения системы знаний, а также формирование познавательных умений студентов (компетенции).

Практико-ориентированный контрольно-измерительный материал для оценки качества освоения основной профессиональной образовательной программы за семестр представлен в приложении.

**Контроль и оценка результатов освоения дисциплины**

|  |  |
| --- | --- |
| Результаты обучения (освоенные умения, усвоенные знания) | Формы и методы контроля и оценки результатов обучения |
| Знает:   * агрегатные состояния вещества; * аналитическую классификацию ионов; * аппаратуру и технику выполнения анализов; * значение химического анализа, методы качественного и количественного анализа химических соединений; * периодичность свойств элементов; * теоретические основы методов анализа; * теоретические основы химических и физико-химических процессов; * технику выполнения анализов;   - типы ошибок в анализе;  - устройство основного лабораторного оборудования и правила его эксплуатации.  Умеет:   * описывать механизм химических реакций количественного и качественного анализа; * обосновывать выбор методики анализа, реактивов и химической аппаратуры по конкретному заданию; * проводить количественный и качественный анализ с соблюдением правил техники безопасности; * анализировать смеси катионов и анионов; * контролировать и оценивать протекание химических процессов; * проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакций; * проводить анализы и оценивать достоверность результатов;   - использовать приобретенные знания и умения в практической деятельности. | 1. Интерпретация результатов наблюдений за деятельностью студента в процессе освоения программы.  2.Текущий контроль в форме:  -выполнения практической и лабораторной работы, отчета о работе;  - тестирования;  - контрольной работы;  - домашней работы;  - решение задач,  -взаимоконтроля;  -устного опроса;  -отчета по проделанной внеаудиторной самостоятельной работе согласно инструкции (представление химического пособия, конспекта, презентации, буклета, информационного сообщения, реферата, доклада).  3. Текущий контроль в форме экзамена |

**Перечень рекомендуемых учебных изданий, Интернет-ресурсов, дополнительной литературы**

Основная литература

1. Аналитическая химия: Учебник для СПО/ под ред. А.А. Ищенко, 8-е изд. – М.: Академия, 2012г. – 320с.

2. Аналитическая химия: Учебник для СПО/ О.Е. Саенко, 3-е изд.- Ростов н/Д.: Феникс, 2013 г.- 287с.

3. Аналитическая химия: Учебник для СПО/ [Ю.М. Глубоков, В.А. Головачёва, Ю.А. Ефимова и др.] – 9-е изд. – М.: Издательский центр «Академия», 2013 г. – 320с.

Дополнительная литература

1. Вершинин В.И. , Власова И.В., Никифорова И.А. Аналитическая химия. учебник М.: «Академия» 2011 – 448с.

2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия (в двух частях) –М.: Высш.шк, 1982, 288с.

3. Попадич И.А., Траубенберг С.Е., Осташенкова Н.В., Лысюк Ф.А. Аналитическая химия: учебное пособие для техникумов / - М.: Химия, 1989. – 240с.

4. Васильев В.П., Аналитическая химия. в 2 кн. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа: – М.: Дрофа, 2002. – 384с.

5. Мусакин А.П. Задачник по количественному анализу, изд. 3-е, «Химия», Л., 1972, 376с.

6. Коростелев П.П. Лабораторная техника химического анализа – М.: «Химия», 1981., 312с.

7. Гайдукова Б.М. Техника и технология лабораторных работ: уч. пособие для НПО/ - М.; «Академия», 2006. – 128с.

**Лист ознакомления обучающихся**

с конкретными формами и процедурами текущего контроля знаний, промежуточной аттестации по дисциплине ОП 03 «Аналитическая химия»

Специальность\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Группа \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № п/п | Ф.И.О. обучающихся | Роспись |
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |
| 5 |  |  |
| 6 |  |  |
| 7 |  |  |
| 8 |  |  |
| 9 |  |  |
| 10 |  |  |
| 11 |  |  |
| 12 |  |  |
| 13 |  |  |
| 14 |  |  |
| 15 |  |  |
| 16 |  |  |
| 17 |  |  |
| 18 |  |  |
| 19 |  |  |
| 20 |  |  |
| 21 |  |  |
| 22 |  |  |
| 23 |  |  |
| 24 |  |  |
| 25 |  |  |
| 26 |  |  |
| 27 |  |  |
| 28 |  |  |
| 29 |  |  |
| 30 |  |  |

Приложение

**Контрольно-измерительный материал промежуточной аттестации по дисциплине ОП.03 «Аналитическая химия»**

Билет содержит два теоретических и один практический (задача) вопросы. Данные вопросы являются основой для составления контрольно-измерительных материалов учебной дисциплины.

Контрольно-измерительные материалы ОП 03 «Аналитическая химия» составлены в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта (далее - ФГОС) по специальности профессионального образования 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений».

Цель контрольно-измерительных материалов выявить полноту и глубину усвоения системы знаний, а также формирование познавательных умений студентов (компетенции).

Практико-ориентированный контрольно-измерительный материал для оценки качества освоения основной профессиональной образовательной программы за 4 семестр представлен в приложении.

ГАПОУ «Нефтегазоразведочный техникум» г. Оренбург.

Рассмотрено на заседании МК Утверждаю:

преподавателей профессиональных Директор ГАОУ ПО

и общепрофессиональных дисциплин «Нефтегазоразведочный Протокол № \_\_\_от\_\_\_\_\_\_\_2015г. техникум» г.Оренбург.

Председатель МК\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_А.Н.Садчиков Методист\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ «\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_ 2015 г.

Экзаменационные билеты по предмету «Аналитическая химия»

Специальность: 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений

2 курс

Билет№1

1. Аналитическая химия – как наука. Структура современной аналитической химии. Методы анализа.
2. Рефрактометрический анализ. Рефрактометры, измерение величины показателя преломления.

3. Рассчитайте ионную силу 0,1 М рас­твора гидроксида натрия.

Билет №2

1. Качественный химический анализ. Методы качественного анализа. Кислотно–основная классификация катионов.
2. Молекулярные спектральные методы. Анализ по молекулярным спектрам поглощения.
3. Рассчитайте ионную силу 0,001 моль/л раствора хлорида натрия

Билет№3

1. Первая аналитическая группа катионов.
2. Техника проведения хроматографического анализа жидкостей.
3. Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях:

а) 

б) 

в) 

Билет №4

1. Вторая аналитическая группа катионов.
2. Газовая хроматография. Техника проведения хроматографического анализа газов. Хроматограф.
3. Из навески глины 0,5340 г. после соответствующей обработки получено 0,2345 г CaO. Рассчитать массовую долю CaCO3 в глине.

Билет№5

1. Третья аналитическая группа катионов.
2. Атомные спектральные методы. Атомно – эмиссионная спектроскопия (АЭС).
3. При определении Fe в препарате сульфата железа (III) взвешивали BaSO4. Написать выражение для гравиметрического фактора.

Билет №6

1. Четвертая аналитическая группа катионов.
2. Колориметрический метод анализа.
3. Вычислить содержание чистого Ba Cl2\* 2H2O в образце технического хлорида бария. Навеска составляет 0,5956 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания 0,4646 г.

Билет №7

1. Пятая аналитическая группа катионов.
2. Потенциометрический метод анализа: общая характеристика, способы анализа (ионометрия, рН-метрия, потенциометрическое титрование).
3. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,5000 г. получается 0,2738 г Mg2P2 O7.

Билет№8

1. Шестая аналитическая группа катионов.

2. Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа.

3. Рассчитать массу навески апатито- нефелиновой руды, содержащей 30 % P2O5 необходимую для получения 0,9 г осадка.

Билет №9

1. Анионы: характеристика, классификация. Анализ смеси анионов I – III групп.
2. Сущность поляриметрического анализа. Поляриметры и работа с ними.
3. Из навески каменного угля массой 2,6248 г. после соответствующей обработки получили 0,3248 г. BaSO4 . Вычислить массовую долю (%) серы в угле. Пересчитать массовую долю серы на сухое вещество, если содержание влаги составило 2,58%.

Билет №10

1. Анализ индивидуального вещества. Анализ соли.
2. Потенциометрический метод анализа. Аппаратура, электроды для потенциометрического анализа.
3. Какой объем раствора карбоната натрия (массовая доля 17,7% ρ=1,19г/см3) требуется для осаждения 0,2 г. кальция при полуторакратном избытке осадителя?

Билет№11

1. Количественный анализ, классификация методов количественного анализа.
2. Гидролиз солей. Константа гидролиза, степень гидролиза.

3. Какой объем 4% (по массе) раствора оксихинолина C9H7NO , плотностью 1 г/см3. Необходим для осаждения Al3+ из раствора, содержащего 100 мг (достаточен избыток осадителя в 10 %)

Билет№12

1. Сущность гравиметрического анализа. Аппаратура и техника выполнения анализа.
2. Произведение растворимости, реакции осаждения в химическом анализе.
3. При определении оксидов щелочных металлов из образца силикатной породы массой 1,2505 г выделили смесь NaCl и КCl массой 0,1500 г. После многократной обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты Na2SO4 и К2SO4 массой 0,1800 г. Вычислить массовые доли (%) Na2O и К2O в силикатной породе.

Билет №13

1. Основные операции гравиметрического анализа.
2. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
3. Образец содержит 2% К2SO4 и 5% КNO3. Рассчитать массу навески образца, необходимую для получения 0,3 г KClO4.

Билет №14

1. Сущность титриметрического анализа. Техника выполнения анализа, приемы титрования.
2. Закон действия масс и его применение в аналитической химии.
3. Вычислить эмпирическую формулу фосфорита, если в результате анализа получили содержание: 54,58% СаО; 1,86% F; 3,44% Cl; 41,61% P2O5.

Билет №15

1. Классификация методов объемного анализа. Условия и правила титрования.
2. Константа химического равновесия.
3. Вычислите рН раствора, состоящего из смеси гидроксида натрия, С(NaOH) = 0,025 моль/дм3, и гидроксида калия, С (КОН) = 0,075 моль/дм3.

Билет№16

1. Концентрация растворов, способы ее выражения

2. Основной закон оптики – закон светопоглащения.

3. Вычислите произведение растворимости гидроксида магния в воде, если растворимость его в 1 дм3 равна 0,020 г.

Билет №17.

1. Кислотно-основное титрование. Кривые титрования, практическое значение и использование.

2. Расчеты и ошибки в количественном анализе.

3. Вычислите растворимость PbCl2 в г/дм3 в воде, если ПР(РbCl2) = 2,4⋅ 10-4.

Билет №18

1. Окислительно–восстановительное титрование. Классификация методов

оксидиметрии.

2. Анализ объектов производства и окружающей среды.

3. Сколько граммов “х.ч.” карбоната натрия необходимо взять для приготовления 2 дм3 раствора.

Билет №19

1. Перманганатометрия. Прямое и обратное титрование в перманганатометрии.
2. Распределительная жидкостная хроматография.
3. . Какую навеску сульфата титана (III), необходимо взять для приготовления 1 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,02 моль/дм3?

Билет №20

1. Приемы титрования в йодометрии.
2. Определение РН растворов в потенциометрическом методе анализе.
3. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей, равной 75%, и плотностью, равной 1,67 г/см3, необходимо взять для приготовления 5 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм3?

Билет№21

1. Комплексонометрическое титрование, условия титрования в методе.
2. Характеристика хромато графических методов (газовая, жидкостная, ионообменная и ионная).
3. Рассчитайте степень ионизации уксусной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№22

1. Определение и устранение карбонатной жесткости воды в методе

нейтрализации.

2. Распределительная газожидкостная хроматография.

3. Рассчитайте степень ионизации ортофосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№23

1. Определение общей жесткости воды в методе комплексонометрии.
2. Сущность хроматографии, механизм разделения в ионообменной хроматографии.
3. Рассчитайте степень ионизации аммиака в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет №24

1. Классификация, назначение и преимущества физико-химических методов анализа.
2. Скорость химических реакции. Факторы, влияющие на скорость реакций.
3. Рассчитайте степень ионизации этиламина в водном растворе с концентрацией 0,150 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№25

1. Фотометрический метод анализа. Закон Бугера - Ламберта – Бера.

2. Равновесие в растворах комплексных соединений, константа нестойкости.

3. Рассчитайте степень ионизации ионов аммония в водном растворе хлорида аммония с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№26

1. Фотоэлектроколориметрический метод анализа: ФЭК и КФК;
2. Ионное произведение воды, водородный показатель.
3. Рассчитайте степень ионизации сульфид-ионов в водном растворе сульфида натрия с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет №27

1. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа.

2. Дисперсные системы, их характеристика, классификация.

3. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием 20,0 мл 0,100 моль/л уксусной кислоты и 30,0 мл 0,100 моль/л ацетата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№28

1. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области.
2. Равновесие в буферных системах.
3. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0,100 моль/л метиламина и 0,200 моль/л хлорида метиламмония. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет№29

1. Сущность, классификация, область применения электрохимических методов анализа.

2. Равновесие в водных растворах слабых электролитов. Константа диссоциации.

3. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,200 моль/л гидрофосфата натрия и 0,300 моль/л ортофосфата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Билет №30

1. Качественный анализ органических соединений: элементный и функциональный анализ.
2. Коллоидные системы, свойства коллоидов.
3. Вычислить ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 14,2 г. Na2SO4 и 7,45 г. KCl.

Вопросы к экзамену по аналитической химии

1. Аналитическая химия – как наука, ее направления, методы, разделы.
2. Рефрактометрический анализ. Рефрактометры, измерение величины показателя преломления.
3. Качественный химический анализ. Кислотно–основная классификация ионов.
4. Молекулярные спектральные методы. Анализ по молекулярным спектрам поглощения.
5. Первая аналитическая группа катионов.
6. Техника проведения хроматографического анализа жидкостей.
7. Вторая аналитическая группа катионов.
8. Газовая хроматография. Техника проведения хроматографического анализа газов. Хроматограф.
9. Третья аналитическая группа катионов.
10. Атомные спектральные методы. Атомно – эмиссионная спектроскопия (АЭС).
11. Четвертая аналитическая группа катионов.
12. Колориметрический метод анализа.
13. Пятая аналитическая группа катионов.
14. Потенциометрический метод анализа: общая характеристика, способы анализа (ионометрия, рН-метрия, потенциометрическое титрование).
15. Шестая аналитическая группа катионов.
16. Электрогравиметрический и кулонометрический методы анализа.
17. Анионы: характеристика, классификация. Анализ смеси анионов I – III групп.
18. Сущность поляриметрического анализа. Поляриметры и работа с ними.
19. Анализ индивидуального вещества. Анализ соли.
20. Потенциометрический метод анализа. Аппаратура, электроды для потенциометрического анализа.
21. Количественный анализ, классификация методов количественного анализа.
22. Гидролиз солей. Константа гидролиза, степень гидролиза.
23. Сущность гравиметрического анализа. Аппаратура и техника выполнения анализа.
24. Произведение растворимости, реакции осаждения в химическом анализе.
25. Основные операции гравиметрического анализа.
26. Смещение равновесия. Принцип Ле - Шателье.
27. Сущность титриметрического анализа. Техника выполнения анализа, приемы титрования.
28. Закон действия масс и его применение в аналитической химии.
29. Классификация методов объемного анализа. Условия и правила титрования.
30. Константа химического равновесия.
31. Концентрация растворов, способы ее выражения
32. Основной закон оптики – закон светопоглащения.
33. Кислотно-основное титрование. Кривые титрования, практическое значение и использование.
34. Расчеты и ошибки в количественном анализе.
35. Окислительно–восстановительное титрование. Классификация методов оксидиметрии.
36. Анализ объектов производства и окружающей среды.
37. Перманганатометрия. Прямое и обратное титрование в перманганатометрии.
38. Распределительная жидкостная хроматография.
39. Приемы титрования в йодометрии.
40. Определение РН растворов в потенциометрическом методе анализе.
41. Комплексонометрическое титрование, условия титрования в методе.
42. Характеристика хроматографических методов (газовая, жидкостная, ионообменная и ионная).
43. Определение и устранение карбонатной жесткости воды в методе нейтрализации.
44. Распределительная газожидкостная хроматография.
45. Определение общей жесткости воды в методе комплексонометрии.
46. Сущность хроматографии, механизм разделения в ионообменной хроматографии.
47. Классификация, назначение и преимущества физико -химических методов анализа.
48. Скорость химических реакции. Факторы, влияющие на скорость реакций.
49. Фотометрический метод анализа. Закон Бугера - Ламберта – Бера.
50. Равновесие в растворах комплексных соединений, константа нестойкости.
51. Фотоэлектроколориметрический метод анализа: ФЭК; КФК;
52. Ионное произведение воды, водородный показатель.
53. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа.
54. Дисперсные системы, их характеристика, классификация.
55. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области.
56. Равновесие в буферных системах.
57. Сущность, классификация, область применения электрохимических методов анализа.
58. Равновесие в водных растворах слабых электролитов. Константа диссоциации.
59. Качественный анализ органических соединений: элементный и функциональный анализ.
60. Коллоидные системы, свойства коллоидов.

**Ответы на билеты:**

**Билет № 1**

1. Аналитическая химия-это наука о методах определения качественного и количественного состава веществ или их смесей по интенсивности аналитического сигнала.

Методы:

* Химический (проводим химические реакции с визуальным эффектом с образовавшим осадка, газа, смены окраски)
* Физический (реакцию не проводим, а изучаем свойства вещества с помощью приборов. Спектральный анализ, люминесцентный, рентгеноструктурный)
* Физико-химический (проводим хим. Реакцию и изучаем физические параметры определяем на приборе)

Направления: качественный, количественный и структурный анализ. В зависимости от объекта контроля и цели на производстве различают: маркировочные, проверочные (контрольные или арбитражные) текущие анализы. Изучает больше органический синтез.

2. Метод рефрактометрического анализа или рефрактометрии основан на определении показателя преломления (коэф. рефракции) и некоторых его функций.

Для измерения показателя преломления используют приборы, называемые рефрактометрами. Преломление световых лучей на границе двух различных оптических сред называют рефракцией, она характеризуется показателем преломлений.

**Билет № 2**

1. Задачей качественного анализа является установление состава вещества, то есть выяснение из каких атомов, молекул, ионов и т.д. состоит вещество. Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

Химические методы основаны на использовании аналитических реакций, проводимых с анализируемым веществом с помощью реактивов. Аналитическая реакция должна сопровождаться такими изменениями в системе, которые можно зафиксировать визуально или с помощью того или иного прибора. Если изменение, на основании которого можно сделать вывод о наличии в анализируемом веществе определенных компонентов, отмечается визуально, то соответствующий метод относится к классическому химическому методу. Если изменение в системе при выполнении аналитической реакции регистрируется с помощью физического прибора, то применяемый метод является физико-химическим.

Качественный анализ может быть осуществлен и без помощи аналитической реакции, а путем проведения определенных физических операций. Соответствующие методы относятся к физическим. Так как при проведении анализа физико-химическими и физическими методами применяют специальные приборы, эти методы часто называют инструментальными.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **№** группы | | **Катионы** | **Название группы** | **Групповой реагент** | **Характеристика группы** |
| **I** | | Ag+, Pb2+, [Hg22+] | Хлоридная | 2M HCl | Образование малорастворимых хлоридов |
| **II** | | Ba2+, Sr2+, Ca2+ | Сульфатная | 2M H2SO4 | Образование малорастворимых в воде и кислотах сульфатов |
| **III** | | Al3+, Cr3+,Zn2+, Sn2+, Sn4+, As3+, As5+ | Амфолитная | 2M NaOH | Образование растворимых солей типа NaAlO2, Na2ZnO2, NaCrO2, Na2SnO2 |
| **IV** | Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+, Bi3+, Sb3+, Sb5+ | | Гидроксидная | 2M NaOH | Образование малорастворимых гидроокисей |
| **V** | Cu2+, Cd2+, Co2+, Ni2+, Hg2+ | | Аммиакатная | 2M NH4OH  (избыток) | Образование растворимых комплексов – аммиакатов |
| **VI** | K+, Na+, NH4+ | | Растворимая | Нет группового реагента | Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде |

2. Молекулярные спектры поглощения широко используются для качественного и количественного анализа. Качественный анализ основан на том, что каждое вещество имеет индивидуальный спектр поглощения. Поэтому для установления качественного состава пробы записывают ее полный спектр поглощения и идентифицируют полосы поглощения. На рис. 6 приведены молекулярные спектры поглощения, записанные в наиболее распространенных в спектральном анализе координатах.

Молекулярные спектры поглощения веществ являются однозначной характеристикой их молекулярного состава, поэтому эти спектры могут быть использованы для проведения качественного и количественного спектрального анализа сложных соединений.

Молекулярные спектрыизлучения или поглощения обычно не являются линейчатыми. Вид молекулярных спектров в разных диапазонах длин волн различен, поскольку различно происхождение соответствующих спектров. Спектры поглощения молекул в видимой или УФ-области являются широкополосными. Они дают сравнительно мало информации для выяснения состава и структуры поглощающих молекул. Это мешает проведению качественного анализа по спектрам в УФ- или видимой области.

Изучение молекулярных спектров –это важнейший способ количественного химического анализа. Заметим, что количественное определение какого-либо вещества по известной методике вовсе не требует регистрации полного спектра излучения (или поглощения) пробы. Достаточно было бы измерить аналитический сигнал на заранее выбранной длине волны. Спектры нужны для решения гораздо более сложных задач. А именно:

* По спектру индивидуального вещества выбирают ту длину волны, на которой в дальнейшем, в ходе количественного анализа, будут измерять аналитический сигнал этого вещества (I или А). Если для определения какого-либо элемента в атомно-эмиссионном спектральном анализе используют наиболее интенсивные линии эталонного спектра, то в молекулярно-абсорбционном (спектрофотометрическом) анализе аналитический сигнал обычно измеряют на длине волны, соответствующей максимуму на спектральной кривой.
* Сопоставляя спектры предполагаемых компонентов пробы, выясняют возможность определения одних веществ в присутствии других. Если спектры компонентов пробы накладываются друг на друга, результаты анализа смеси будут завышенными. Для снижения систематических погрешностей, связанных с наложением спектров, созданы особые приемы измерений и расчета результатов. Другие выходы из положения - маскирование или предварительное отделение мешающих компонентов.

**Билет № 3**

1. К I аналитической группе относятся катионы, не имеющие общего группового реактива. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы. К I аналитической группе относятся катионы щелочных металлов - калия K+, натрия Na+, лития Li+ и катион аммония NH4+. Большинство солей катионов I аналитической группы представляют собой белые кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде. Вследствие этого катионы данной группы не имеют группового реагента и открывают их только с помощью частных реакций. Перед проведением частных реакций на катионы I аналитической группы ионы других групп удаляют методом осаждения (например, в виде карбонатов в нейтральной или щелочной среде).

2. Первым [хроматографическим методом](http://chem21.info/info/5457), примененным для [разделения смесей](http://chem21.info/info/190748) свободных моносахаридов, [была](http://chem21.info/info/1330306) хроматография на бумаге . В[настоящее время](http://chem21.info/info/1707373), несомненно, этот [метод является](http://chem21.info/info/1887795) [наиболее употребительным](http://chem21.info/info/1823525) при [анализе моносахаридов](http://chem21.info/info/217295) и [целого ряда](http://chem21.info/info/1529787) их производных. Техника проведения хроматографического разделения ([подготовка образцов](http://chem21.info/info/135236) для анализа, применяемые [системы растворителей](http://chem21.info/info/132418),[способы получения хроматограмм](http://chem21.info/info/1494684) и обнаружение зон) подробно описана в соответствующих руководств ах Величина Нр, [характеризующая хроматографическое](http://chem21.info/info/1735598) поведение [данного вещества](http://chem21.info/info/499933) в [дайной](http://chem21.info/info/927918) [системе растворителей](http://chem21.info/info/132418), служит для идентификации изучаемых соединений с[веществами известного](http://chem21.info/info/1561443) строения. Чтобы [исключить влияние](http://chem21.info/info/1388352) на Рр изменяющихся [условий разделения](http://chem21.info/info/40881), обычно сравнивают[хроматографическое поведение](http://chem21.info/info/1305274) исследуемого и заведомого моносахарида на одной и той же хроматограмме.

Хромотография — [метод разделения](http://chem21.info/info/4426) и [анализа смесей](http://chem21.info/info/695169) газов, паров, жидкостей или [растворенных веществ](http://chem21.info/info/73744) [сорбционными методами](http://chem21.info/info/5454) в[динамических условиях](http://chem21.info/info/951356). [Хроматографические сорбционные](http://chem21.info/info/1580248), [методы различаются](http://chem21.info/info/1687678) по следующим. признакам по средам, в которых производится разделение (газовая, газожидкостная, жидкостная X.) по [механизмам разделения](http://chem21.info/info/230987) (молекулярная, ионообменная, осадочная и распределительная X.) по [технике проведения разделения](http://chem21.info/info/572058) (колоночная, капиллярная, бумажная и тонкослойная X.), Методами X. анализируют смеси [неорганических соединеиий](http://chem21.info/info/1501842), концентрируют [следы элементов](http://chem21.info/info/135021). В химической т хнологии X. применяют для очистки и [разделения различных веществ](http://chem21.info/info/1676943), близких по[свойствам лантаноидов](http://chem21.info/info/221073), актиноидов, аминокислот и др.

**Билет № 4**

Ко II аналитической группе относятся катионы, дающие малорастворимые соединения при взаимодействии с соляной кислотой и ее солями. К ним относятся ионы Ag+, Hg22+, Pb2+, W(VI). Данные катионы обладают слабоосновными свойствами, поэтому при растворении в воде их соли с сильными кислотами легко гидролизуются и имеют кислую реакцию. При взаимодействии с разбавленной соляной кислотой или ее солями образуются осадки хлоридов, малорастворимые в холодной воде и кислотах.

Ag+ + Cl- = AgCl↓.

Hg22+ + 2Cl- = Hg2Cl2↓.

Pb2+ + 2Cl- = PbCl2↓.

Осадок хлорида свинца хорошо растворим в горячей воде, что используется для отделения его от остальных катионов второй группы.

Осадок хлорида серебра растворяется в NH4OH с образованием растворимого в воде комплексного соединения - хлорида диамин серебра:

AgCl + 2NH4OH = [Ag (NH3)] + + Cl- + 2H2O.

Хлорид ртути взаимодействует с гидроксидом аммония, образуя хлорид мерку аммония [Hg(NH2)]Cl, и металлическую ртуть, вследствие чего осадок чернеет:

Hg2Cl2 + 2NH4OH = [Hg(NH2)]Cl↓ + Hg↓ + NH4Cl + 2H2O.

2.Газовая хроматография — разновидность [хроматографии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F), [метод разделения](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F) летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют [водород](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B4), [гелий](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%BB%D0%B8%D0%B9), [азот](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B7%D0%BE%D1%82), [аргон](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%80%D0%B3%D0%BE%D0%BD), [углекислый газ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D1%8B%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7). Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами.

Различают [газо-твердофазную](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D0%B7%D0%BE-%D1%82%D0%B2%D1%91%D1%80%D0%B4%D0%BE%D1%84%D0%B0%D0%B7%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%85%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F) и газо-жидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твёрдый носитель ([силикагель](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D0%B3%D0%B5%D0%BB%D1%8C), [уголь](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%80%D0%B5%D0%B2%D0%B5%D1%81%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C), [оксид алюминия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%B0%D0%BB%D1%8E%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%8F)), во втором — жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя.

Газо-жидкостная [хроматография](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F) — разделение [газовой](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D0%B7) смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, подвижной — газ.

Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси.

Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод [анализа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F) органических соединений.

**Билет №5**

К третьей аналитической группе относятся катионы Ca2+, Ba2+, Sr2+. Групповой реагент - разбавленная серная кислота и ее соли, образующие с катионами данной группы малорастворимые сульфаты, нерастворимые в воде, кислотах и щелочах:

Ca2+ + SO42- = CaSO4↓,

Ba2+ + SO42- = BaSO4↓,

Sr2+ + SO42- = SrSO4↓.

В соответствии с величинами произведения растворимости осадок сульфата бария образуется мгновенно, сульфата стронция - через некоторое время после смешивания реактивов, а сульфат кальция образуется только из насыщенных растворов. Для понижения растворимости CaSO4 в водный раствор добавляют спирт. Для отделения ионов кальция от остальных катионов третьей группы используют растворимость сульфата кальция в сульфате аммония:

CaSO4 + (NH4)2SO4 = (NH4)2[Ca (SO4)2].

Для перевода в растворимое состояние сульфаты бария, кальция и стронция многократно обрабатывают при нагревании раствором Na2CO3 или сплавляют при температуре 600-800 градусов с гидрокарбонатом натрия.

MeSO4 + Na2CO3 = MeCO3↓ + Na2SO4.

Образовавшиеся карбонаты ионов третьей аналитической группы растворимы в кислотах:

MeCO3 + 2H+ = Me2+ + H2O + CO2↑.

1. Атомно-эмиссионная спектроскопия (спектрометрия), АЭС или атомно-эмиссионный [спектральный анализ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7) — совокупность методов [элементного анализа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7), основанных на изучении [спектров](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80) испускания свободных [атомов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC) и [ионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD) в газовой фазе (см. группу методов [оптической спектроскопии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F)). Обычно [эмиссионные спектры](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BC%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80)регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. (Для регистрации спектров в области <200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области >1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.)

АЭС — способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках [света](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B2%D0%B5%D1%82). В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют [пламя](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%BC%D1%8F) горелки или различные виды [плазмы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B0), включая плазму электрической [искры](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D1%81%D0%BA%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D1%80%D1%8F%D0%B4) или [дуги](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%B4%D1%83%D0%B3%D0%B0), плазму [лазерной искры](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D0%B7%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%B0%D0%B1%D0%BB%D1%8F%D1%86%D0%B8%D1%8F), [индуктивно-связанную плазму](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BD%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D0%BE-%D1%81%D0%B2%D1%8F%D0%B7%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B0), [тлеющий разряд](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BB%D0%B5%D1%8E%D1%89%D0%B8%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D0%B7%D1%80%D1%8F%D0%B4) и др.

АЭС — самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации иколичественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в томчисле и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях [науки](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1628) и [техники](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/149) для контроляпромышленного производства, поисках и переработке [полезных ископаемых](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/43799), в биологических, медицинскихи экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическимиспектральными, а также многими химическими и физикохимическими методами анализа, являютсявозможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числаэлементов в широком [интервале](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/14916) [концентраций](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/16221) с приемлемой точностью при использовании малой массыпробы.

Процесс атомноэмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

* [Пробоподготовка](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/366152) (подготовка образца)
* [Испарение](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/129844) анализируемой пробы (если она не газообразная);
* [Диссоциация](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/157054) — атомизация её [молекул](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1352);
* Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
* Разложение возбужденного излучения в спектр;
* [Регистрация](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/676524) спектра;
* [Идентификация](http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/73079) спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественныйанализ);
* Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественномуопределению;
* Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительноградуировочных зависимостей.

**Билет № 6**

1. К четвертой аналитической группе относятся катионы Al3+, Cr3+, Zn2+, Sn2+, Sn4+. Групповым реагентом являются щелочи, при взаимодействии с которыми образуются осадки гидроксидов, растворимые в избытке реактива.

Al3+ + 3OH- = Al(OH)3↓.

Cr3+ + OH- = Cr(OH)3↓.

Zn2+ + 2OH- = Zn(OH)2↓.

Sn2+ + 2OH- = Sn(OH)2↓.

Sn4+ + 4OH- + 2H2O = H2[Sn(OH)6]↓.

Гидроксиды элементов IV аналитической группы обладают амфотерными свойствами, поэтому способны растворяться как в щелочах, так и в кислотах.

Al(OH)3 + OH- = Al(OH)4-.

Cr(OH)3 + OH- = Cr(OH)4-.

Zn(OH)2 + 2OH- = Zn(OH)42-.

Sn(OH)2 + 2OH- = Sn(OH)42-.

H2[Sn(OH)6] + 2OH- = [Sn(OH)6]2- + 2H2O.

При растворении гидроксидов в кислотах образуются соли катионов IV группы:

Al(OH)3 + 3H+ = Al3+ + 3H2O,

Cr(OH)3 + 3H+ = Cr3+ + 3H2O,

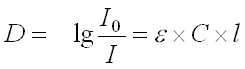
Zn(OH)2 + 2H+ = Zn2+ + 2H2O,

Sn(OH)2 + 2H+ = Sn2+ + 2H2O,

H2[Sn(OH)6] + 6HCl = H2[SnCl6] + 6H2O.

Катионы алюминия и цинка в растворах имеют постоянную степень окисления, остальные ионы - переменную и, в зависимости от степени окисления, проявляют свойства окислителей или восстановителей.

1. Колориметрическим (от английского colour – цвет) называется метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения потоков видимого света при их прохождении через исследуемый раствор и раствор сравнения. Определяемый компонент при помощи химико-аналитической реакции переводится в окрашенное соединение, после чего измеряется интенсивность окраски полученного раствора. При измерении интенсивности окраски проб с помощью прибора фотоколориметра метод называется фотоколориметрическим. Соответственно, при измерении интенсивности окраски визуальным способом (например, оценивая интенсивность окраски сравнительно с каким-либо образцом) метод называется визуально-колориметрическим.

Основной закон колориметрии – закон Бугера–Ламберта–Бера (с ним можно познакомиться подробнее в любом справочнике по колориметрическим методам анализа или в элементарном курсе физики) записывается следующим образом:

где:

D – оптическая плотность раствора;

I0 и I – интенсивность светового потока, попадающего на раствор (I0) и прошедшего через раствор (I);

**ε** – коэффициент светопоглощения (величина, постоянная для данного окрашенного вещества), л х г-моль–1 х см–1;  
        *C* – концентрация окрашенного вещества в растворе, г-моль/л;  
       *l* – толщина поглощающего свет слоя раствора (длина оптического пути), см.

**Билет № 7**

1. К V аналитической группе относятся катионы Bi3+, Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+, Sb3+, Sb5+, Zr+4, Ti+4. Групповым реагентом на катионы V аналитической группы являются щелочи или гидроксид аммония, с которыми получаются гидроксиды металлов, нерастворимые в избытке реагента.

Fe2+ + 2OH- = Fe(OH)2↓.

Fe3+ + 3OH- = Fe(OH)3↓.

Mn2+ + 2OH- = Mn(OH)2↓.

Mg2+ + 2OH- = Mg(OH)2↓.

Bi3+ + 3OH- = Bi(OH)3↓.

Sb3+ + 3OH- = Sb(OH)3↓.

H[SbCl6] + 6OH- = SbO(OH)3↓ + 6Cl- + 2H2O.

Осадки Fe(OH)2 и Mn(OH)2 на воздухе быстро буреют вследствие окисления кислородом воздуха:

4Fe(OH)2 + O2 + 2H2O = 4Fe(OH)3↓,

2Mn(OH)2 + O2 + 2H2O = 2Mn(OH)4↓.

Гидроксиды элементов V аналитической группы растворяются в минеральных кислотах с образованием солей соответствующих катионов:

Fe(OH)2 + 2H+ = Fe2+ + 2H2O,

Fe(OH)3 + 3H+ = Fe3+ + 3H2O,

Mn(OH)2 + 2H+ = Mn2+ + 2H2O,

Mg(OH)2 + 2H+ = Mg2+ + 2H2O,

Bi(OH)3 + 3H+ = Bi3+ + 3H2O,

Sb(OH)3 + 3H+ = Sb3+ + 3H2O,

SbO(OH)3 + 5H+ = Sb5+ + 4H2O.

Гидроксид магния растворим в концентрированных растворах солей аммония за счет протекания реакции:

Mg (OH)2 + NH4+ = MgOH+ + NH4OH.

2. Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика, называемого измерительным электродом, от состава анализируемого раствора. В идеальном случае измерительный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста.

E=E0 + S lg a

где:

а - активность анализируемых ионов в растворе

S - крутизна электродной функции (2.3 RT/nF)

На практике же наблюдается некоторое несоблюдение этих положений, выражающееся в мешающем влиянии некоторых ионов (для каждого типа электрода своих), а также в отклонении реальной крутизны электродной функции (S) от теоретического значения.

Измерительные электроды обычно подразделяют на две группы: рН-электроды. т.е. электроды селективные к иону водорода и электроды селективные к прочим ионам, которые называют ионоселективными электродами. Абсолютную величину потенциала в настоящее время измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого не зависит от состава раствора и условно принимается равным нулю. Такой электрод называется электродом сравнения. Таким образом, измерения всегда проводятся при помощи двух электродов: измерительного и электрода сравнения (электродная пара). Датчик, объединяющий в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения, называется комбинированным электродом.

Потенциометрическое титрование. Метод существует во множестве вариантов. Он основан на проведении специфической химической реакции под контролем ионоселективного или редокс-электрода. Могут применяться следующие реакции: нейтрализации, осаждения, комплексообразования или окисления-восстановления. Калибровка электрода обычно не требуется, он служит только для установления точки эквивалентности. Расчет концентрации анализируемого вещества производится на основании объемов и концентраций, участвующих в реакции растворов.

Метод более сложный и трудоемкий по сравнению с предыдущим, но имеет ряд преимуществ.  
Результаты, полученные этим методом, обычно более точны и воспроизводимы (< 1%)Титрование позволяет определять вещества, на которые не существует ионоселективных электродов (косвенное определение). От применяемого электрода не требуется высокой линейности и стабильности характеристики. Правильный подбор реактивов позволяет проводить анализ в присутствии мешающих ионов.  
 К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а так же то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации

Ионометрия. Особенности выбора и эксплуатации электродов

Ионометрия имеет довольно ограниченную область применения и в основном в лабораторной практике. Объясняется это в первую очередь тем, что большинство ионоселективных электродов не обладают высокой избирательностью (селективностью). С другой стороны наиболее привлекательный метод - прямая потенциометрия не позволяет проводить анализ с высокой точностью, прочие же потенциометрические методы более сложны и трудоемки, а главное они не получили широкой известности среди аналитиков. И третья особенность, ограничивающая применение метода это довольно узкий диапазон определения, для большинства ионоселективных электродов составляющий 4-6 порядков концентрации.

Основная доля исследований в области ионоселективных электродов была проведена в 40-х...60-х годах 20-го века. С тех пор были отобраны наилучшие электрохимические системы, на базе которых строят электроды. Все это объясняет то, что подавляющее большинство ионоселективных электродов выпускаются в единственной модификации. Поэтому затруднений с выбором электродов обычно не возникает. Проблемы обычно возникают у новичков из-за недостаточного понимания специфики потенциометрического метода анализа. В первую очередь, перед тем как подбирать электроды, следует убедиться в применимости этого метода к конкретным условиям. В случае затруднений рекомендуется обратиться за консультацией к специалистам-аналитикам и разработчикам методик. В заключительной главе этих рекомендаций приведен список литературы, которая может помочь разобраться в вопросах потенциометрии. Современные ионоселективные электроды можно разделить на несколько классов в соответствии с материалом чувствительной мембраны: стеклянные, с кристаллической и ПВХ-мембранами.

рН-метрия. Особенности выбора электродов.

Потенциометрическое определение кислотности растворов - рН-метрия, один из самых распространен видов анализа. Выпускается огромное количество модификаций рН-электродов. По материалу рабочей мембраны серийные рН-электроды подразделяются на стеклянные, металлоксидные и пленочные с ПВХ- мембраной (водородный и хингидронный электроды рассматриваться здесь не будут). Металлоксидные и пленочные электроды имеют ограниченную область применения, т.к. проигрывают стеклянным по всем основным параметрам. Металл оксидные электроды, например, сурьмяные, допускают механическую очистку рабочей поверхности, поэтому основная область их применения - сильно загрязненные растворы и пульпы. Пленочные электроды применяются для анализа фторсодержащих растворов. Наибольшее распространение получили стеклянные рН-электроды. Следует подчеркнуть, что название «стеклянный электрод» указывает только на материал рабочей мембраны, корпус же электрода может быть пластмассовый.

Все рН-электроды можно разделить на два класса: электроды общего назначения (общелабораторного и общепромышленного) и специальные. Электроды общего назначения позволяют решить большинство широко распространенных аналитических задач. К специальным электродам можно отнести стерилизуемые, высокотемпературные, микроэлектроды и т.д.

**Билет № 8**

1. К шестой аналитической группе относятся катионы Co2+, Ni2+, Cu2+, Cd2+, Hg2+. Групповым реагентом является гидроксид аммония, который осаждает катионы в виде гидроксидов:

CoCl2 + NH4OH = CoOHCl↓ + NH4Cl,

CuSO4 + 2NH4OH = Cu(OH)2↓ + 2NH4Cl,

CdCl2 + 2NH4OH = Cd(OH)2↓ + 2NH4Cl,

NiCl2 + NH4OH = NiOHCl↓ + NH4Cl,

HgCl2 + 2NH4OH = [HgNH2]Cl↓ + NH4Cl + 2H2O.

Осадки гидроксидов и основных солей растворяются в избытке раствора гидроксида аммония, образуя комплексные соли:

CoOHCl + 5NH4OH + NH4Cl = [Co(NH3)6]Cl2 + H2O

                                                                  желтый р-р

NiOHCl + 5NH4OH + NH4Cl = [Ni(NH3)6]Cl2 + 6H2O

                                                             сине-красный р-р

[Hg(NH2)]Cl + 2NH4OH + NH4Cl = [Hg(NH3)4]Cl2 + 2H2O

                                                                        бесцветный р-р

Cd(OH)2 + 2NH4OH + 2NH4Cl = [Cd(NH3)4]Cl2 + 4H2O

                                                                   бесцветный р-р

Cu2(OH)2SO4 + 6NH4OH + (NH4)2SO4  <=>   2[Cu(NH3)6]SO4 + 8H2O

                                                                                       синий р-р

При взаимодействии катионов VI группы с едкими щелочами в осадок выпадают их гидроксиды, растворимые в кислотах и гидроксиде аммония и нерастворимые в щелочах.

1. Электрохимические методы анализа — группа методов [количественного химического анализа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)), основанные на использовании [электролиза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7).

Разновидностями метода являются электрогравиметрический анализ (электроанализ), внутренний электролиз, контактный обмен металлов (цементация),[полярографический анализ](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7&action=edit&redlink=1" \o "Полярографический анализ (страница отсутствует)), [кулонометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F" \o "Кулонометрия) и др. В частности, электрогравиметрический анализ основан на взвешивании вещества, выделяющемся на одном из электродов. Метод позволяет не только проводить количественные определения меди, никеля, свинца и др., но и разделять смеси веществ. Кроме того, к электрохимическим методам анализа относят методы, основанные на измерении электропроводности ([кондуктометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F)) или потенциала электрода ([потенциометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F)). Некоторые электрохимические методы применяются для нахождения конечной точки [титрования](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5) ([амперометрическое титрование](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%90%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F&action=edit&redlink=1),[кондуктометрическое титрование](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5&action=edit&redlink=1), [потенциометрическое титрование](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5&action=edit&redlink=1), [кулонометрическое титрование](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5&action=edit&redlink=1)).

Кулонометри́я — один из [электрохимических методов анализа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D1%8B_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0), основанный на измерении [электрического заряда](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE_%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0), которое проходит через [электролизер](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B5%D1%80&action=edit&redlink=1) при электрохимических [окислительно-восстановительных реакциях](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE-%D0%B2%D0%BE%D1%81%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F" \o "Окислительно-восстановительная реакция) на рабочем электроде[[1]](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F#cite_note-.D0.9A.D0.BD.D1.83.D0.BD.D1.8F.D0.BD.D1.86-1). Потенциал рабочего электрода при кулонометрии отличается от равновесного значения[[2]](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F#cite_note-.D0.91.D0.A1.D0.AD-2).

m \ = \ \left({ Q \over F }\right)\left({ M \over z }\right) В основе кулонометрии заложен объединенный закон Фарадея, который устанавливает связь между массой электропревращенного вещества m ([г](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%BC)) и количеством вещества Q ([Кл](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD))[[3]](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F#cite_note-.D0.90.D0.B3.D0.B0.D1.81.D1.8F.D0.BD-3):

где:

F = 96 485,33(83) Кл·[моль](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D1%8C)−1 — [постоянная Фарадея](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%A4%D0%B0%D1%80%D0%B0%D0%B4%D0%B5%D1%8F);

M — [молярная масса](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B0) вещества;

z — [валентное число](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B0%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) [ионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD) вещества (число электронов на один ион).

Все методы кулонометрии разделяют на две большие группы: потенциостатические (потенциал рабочего электрода либо остается неизменным в течение всего времени электролиза, либо изменяется по определенному закону) и гальваностатические (остается неизменной в течение всего времени величина тока, текущего через рабочий электрод). Потенциостатическая кулонометрия включает в себя прямой метод (прямая потенциостатическая кулонометрия), метод внутренного [электролиза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7) и метод весового электроанализа (электрогравиметрия). Гальваностатическая кулонометрия также объединяет в себе несколько методов: электрогравиметрию (как и в случае с потенциостатической кулонометрией), прямой метод (прямая гальваностатическая кулонометрия), инверсионный метод и кулонометрическое [титровани](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5)е. Кулонометрический метод анализа используется не только для определения массы вещества, которое участвует в электрохимической реакции. Так, кулонометрия применяется для исследования [стехиометрии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B5%D1%85%D0%B8%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [кинетики реакций](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0_%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D1%85_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B9), [идентификации](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)) образовавшихся продуктов реакции, а также для изучения состава малорастворимых и комплексных веществ, разделения металлов и в [фазовом анализе](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A4%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7&action=edit&redlink=1).

**Билет № 9**

1. Предварительные испытания.

1.Определение рН среды. Если рН < 2, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде: SO32-, CO32-, NO2-. В кислой среде (рН = 5) также не могут существовать анионы-восстановители и анионы-окислители: I- и NO2-, NO2- и SO32-.

В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

2.Если рН > 2, то для определения неустойчивых кислот отбирают пробу раствора, вносят разбавленную серную кислоту, нагревают смесь. Если наблюдается выделение пузырьков газа (SO2, CO2, NO2), то в исследуемом растворе присутствуют анионы SO32-, CO32-, NO2-. Желто-бурый цвет газов указывает на наличие в растворе аниона нитрита NO2

2.Проба на присутствие анионов первой группы. К отдельной пробе раствора добавляют BaCl2 при рН = 7-9. Если выпадает белый осадок, то присутствуют анионы данной группы. Осадок обрабатывают разбавленной HCl. При этом все соли бария анионов первой группы растворяются за исключением BaSO4. Если осадок полностью растворился, то в пробе отсутствует анион SO42-.

3.Проба на присутствие анионов второй группы. К отдельной пробе раствора добавляют раствор нитрата серебра AgNO3. Если выпадает осадок солей серебра от белого до желтоватого цвета, то присутствуют анионы второй группы.

4.Проба на присутствие анионов-окислителей (NO2-, NO3-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь KI + H2SO4 (рН = 1). Окислители переводят I- в молекулярный йод I2. Выпадает черно-фиолетовый осадок йода.

5.Проба на присутствие анионов-восстановителей (SO32-, NO2-, Cl-, Br-, I-). К отдельной пробе раствора добавляют смесь растворов KMnO4+ H2SO4. Если раствор обесцвечивается (MnO4- ® Mn2+), то присутствуют анионы-восстановители.

Дробное обнаружение анионов. Все ниже перечисленные операции проводят с отдельными пробами анализируемого раствора.

1.Открытие аниона SO42-. Сульфат-анион обнаруживают по реакции с BaCl2 в кислой среде. Образуется осадок сульфата бария.

2.Открытие аниона CO32-. Если в анализируемом растворе отсутствует SO32-, карбонат-анион открывают по выделению углекислого газа при действии сильной кислоты.

Если в растворе присутствуют одновременно SO32- и CO32-, то к пробе раствора добавляют пероксид водорода и нагревают его. При этом сульфит-анион окисляется (SO32- SO42-). Затем добавляют сильную кислоту. Если выделяется углекислый газ, то в растворе присутствует анион CO32-.

3.Открытие аниона SO32-. Сульфит-анион открывают по обесцвечиванию раствора KMnO4 + H2SO4.

4.Открытие аниона PO43-. Фосфат-анион обнаруживают по выделению желтого осадка при действии смеси (NH4)2MoO4 + HNO3.

5.Открытие аниона хлорида Cl-. К азотнокислой пробе анализируемого раствора прибавляют раствор AgNO3 до полного выпадения осадка солей серебра различных анионов, имеющихся в растворе, в том числе и хлорида серебра. Осадок смеси отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором карбоната аммония (NH4)2CO3. Хлорид серебра растворяется:

AgCl + (NH4)2CO3 ® [Ag(NH3)2]Cl + CO2­ + H2O.

 Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Раствор отделяют от осадка и доказывают наличие в нем хлорид-аниона реакцией с HNO3 – выпадает белый осадок AgCl:

[Ag(NH3)2]Cl + 2 HNO3 = AgCl ¯ + 2 NH4NO3.

 6.Открытие бромид - (Br-) и иодид- (I-) анионов. К пробе анализируемого раствора прибавляют хлорную воду, разбавленную серную кислоту и хлороформ (экстрагент для брома или йода). Бромид-анион окисляется до свободного брома Br2:

2 Br-+ Cl2 = Br2 + 2 Cl-.

 Выделившийся бром переходит в органическую фазу и окрашивает ее в желто-бурый цвет. При избытке хлорной воды бром реагирует с хлором с образованием желтого раствора BrCl:

Br2 + Cl2 = 2 BrCl.

 Желто-бурая окраска органической фазы меняется на светло-желтую окраску.

Для открытия анионов йодида раствор обрабатывают хлорной водой, серной кислотой и хлороформом. Анионы I- окисляются до свободного йода:

2 I- + Cl2 = I2 ¯ + 2 Cl−.

 Йод переходит в органическую фазу и окрашивает ее в фиолетовый цвет. При отсутствии хлороформа йод выпадает в осадок в виде черно-фиолетовых кристаллов.

При избытке хлорной воды I2окисляется до бесцветных анионов йодата IO3-:

I2¯ + 5 Cl2 + 6 H2O ® 2 HIO3 + 10 HCl.

 Фиолетовая окраска органической фазы исчезает. При совместном присутствии Br-и I- в избытке хлорной воды органическая фаза становится светло-желтой вследствие образования BrCl.

7.Открытие аниона NO2-. Нитрит-анион открывают в отдельных пробах анализируемого раствора при действии сильных кислот – выделяется бурый газ NO2; или при действии смеси KI + H2SO4 – образуется осадок йода I2.

8.Открытие аниона NO3-. Нитрат-анион открывают с помощью раствора дифениламина – образуется раствор ярко синего цвета.

9.Открытие аниона СН3СОО-. Ацетат-анион открывают в отдельной пробе раствора действием хлорида железа (III). Образуется раствор красно-бурого цвета Fe(CH3COO)3.

Систематический анализ смеси анионов. Для отделения анионов первой аналитической группы используют раствор Ba(NO3)2 (или BaCl2); для осаждения анионов второй группы – раствор AgNO3 + HNO3. Анионы третьей группы не имеют группового реагента.

Сначала переводят в осадок анионы первой аналитической группы, осадок отделяют от раствора. Исследуют растворимость осадка в соляной кислоте. Если осадок не растворяется, то присутствует анион SO42-. BaSO4 отделяют центрифугированием, в центрифугате определяют анионы: SO32-, CO32-, PO43-.

Центрифугат после отделения солей бария анионов первой группы обрабатывают AgNO3. В осадок выпадают анионы второй группы в виде солей серебра. Осадок отделяют от раствора. В растворе (центрифугате) – анионы третьей группы.

Анионы второй и третьей групп определяют дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

2. Поляриметрия — методы физических исследований, основаны на измерении степени поляризации света и угла поворота плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества. [Угол поворота](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A3%D0%B3%D0%BE%D0%BB_%D0%BF%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%BE%D1%82%D0%B0&action=edit&redlink=1) в растворах зависит от их концентрации; поэтому поляриметрия широко применяется для измерения концентрации оптически активных веществ.

Методы исследования излучения, основанные на измерении:

* степени поляризации излучения (света, радиоволн)
* оптической активности веществ или их растворов

Поляриметрия используется для исследования излучений, а также в аналитической и структурной химии. Оптическая активность веществ очень чувствительна к изменениям пространственной структуры молекул и к межмолекулярному взаимодействию.

[Поляризуемость](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%B8%D0%B7%D1%83%D0%B5%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) [атомов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC), [ионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD) и молекул определяет степень межмолекулярного взаимодействия и его влияние на оптическую активность среды.

Поляриметрия даёт ценную информацию о природе заместителей в органических молекулах, о строении комплексных неорганических соединений.

С помощью оптических поляриметров определяют величину вращения плоскости [поляризации света](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%B0) при прохождении его через оптически-активные среды (твёрдые вещества или растворы).

Поляриметрия широко применяется в [аналитической химии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F) для быстрого измерения концентрации оптически-активных веществ (см. [Сахариметрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B0%D1%85%D0%B0%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F" \o "Сахариметрия)), для идентификации [эфирных масел](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%84%D0%B8%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D0%BB%D0%BE) и в других исследованиях.

* Величина оптического вращения в растворах зависит от их концентрации и специфических свойств оптически-активных веществ.
* Измерение вращательной дисперсии света (спектрополяриметрия, определение угла вращения при изменении длины волны света позволяет изучать строение веществ).

**Билет № 10**

1. После предварительных испытаний и подготовки исследуемого вещества приступают к систематическому его анализу.

Возможны два случая:

а) Исследуемое вещество представляет собой индивидуальное вещество: металл или [неметалл](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=136), какую-либо соль (простую, сложную или комплексную), окись, гидроокись, кислоту и т. п.; индивидуальное вещество может быть химически чистым или содержать небольшие примеси.

б) Анализируемое вещество представляет собой сплав или смесь солей, окисей, гидроокисей, [кислот](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=101).

Определение химического состава индивидуального вещества при помощи качественного анализа имеет некоторые особенности и отличается от анализа смеси веществ.

В том случае, когда химическая формула анализируемого индивидуального вещества неизвестна, то путем анализа устанавливают качественный состав анализируемого вещества. Если химическая формула анализируемого вещества известна, то его анализ сводится к установлению наличия примесей в анализируемом веществе. Другими словами, целью качественного анализа известного индивидуального вещества является определение степени его чистоты.

Например, если для анализа дана сода, то очень часто требуется установить, какие посторонние примеси сопутствуют основному веществу Na2CO3. Это могут быть NaCl, CaO, CaCO3, NaHCO3 ,соли тяжелых металлов, сульфаты и др. Для анализа может быть дан определенный металл, например [медь](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=123), сопутствующими примесями которой могут быть железо,[цинк](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=254), [олово](http://alnam.ru/book_chem.php?id=189), [фосфор](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=237) и т. д.

Следует помнить, что при анализе веществ, содержащих в качестве основной составной части то или иное соединение (например Na2CO3) или тот или иной элемент (например Си) в преобладающем количестве, в первую очередь осаждают примеси во избежание соосаждения их основной составной частью анализируемого вещества.

Испытание на чистоту анализируемого вещества проводят по специально разработанным государственным стандартам (ГОСТ).

2. Потенциометрические методы анализа основаны на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Для измерения потенциала используют гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Индикаторным называется электрод, потенциал которого зависит от изменения концентрации ионов. Потенциал электрода сравнения не зависит от состава и концентрации анализируемого раствора.

Величина и изменение ЭДС гальванического элемента, состоящего из этих электродов, позволяют определить концентрацию анализируемого иона в растворе. ЭДС элемента, определяется при помощи специальных [приборов](http://multitest.semico.ru/mtest1.htm) - pH-метров или иономеров.

pH электроды:

Измерение [концентрации ионов водорода (pH)](http://multitest.semico.ru/ph.htm) в растворах - одна из основных задач, легко решаемая при помощи потенциометрии. Поэтому индикаторные электроды для измерения pH получили наибольшее распространение.

Ионоселективные электроды:

Ионоселективными электродами (сокращенно ИСЭ) называются все индикаторные электроды, селективные к какому-либо иону (катиону или аниону), кроме иона водорода. Существует много типов таких электродов и постоянно появляются новые.

Редоксметрические электроды:

Редоксметрическими электродами называются электроды для измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, Eh или редокс-потенциала).

Электроды сравнения:

Электроды сравнения сохраняют свой потенциал практически постоянным и воспроизводимым в растворах различного состава и концентрации. В потенциометрии наиболее часто используются хлорсеребряные электроды.

Электроды сравнения могут быть оснащены встроенным электролитическим ключом.

Некоторые типы производимых электродов (комбинированные) не требуют применения отдельного электрода сравнения.

**Билет № 11**

1. Количественный анализ бывает - гравиметрический ( весовой) - титриметрический (объемный)Титриметрический метод анализа основан на определении вещества, после взаимодействия с раствором вещества в ходе химической реакции. Объемный метод анализа основан на законе эквивалентов. Количественный анализ позволяет установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов.

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический анализ. В свою очередь их разделяют на элементный анализ, задача которого — установить, в каком количестве содержатся элементы (ионы) в анализируемом объекте, на молекулярный и функциональный анализы, дающие ответ о количественном содержании радикалов, соединений, а также функциональных групп атомов в анализируемом объекте. Классическими методами количественного анализа являются [гравиметрический (весовой) анализ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7) и [титриметрический (объемный) анализ](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7). Все методы количественного анализа в зависимости от характера экспериментальной техники, применяемой для конечного определения составных частей анализируемого вещества или смеси веществ, делят на три группы: химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа.

К химическим методам анализа относятся:

1. Весовой анализ — измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

2. Объемный анализ — измерение объема жидких, твердых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов.

Известны разнообразные объемные методы:

1) объемный титриметрический — измерение объема израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации;

2) газовый объемный — анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;

3) седиментационный объемный, основанный на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объема осадка в калиброванной центрифужной пробирке. Например, в микро- и ультрамикроанализе содержание серы находят путем окисления ее до сульфатной и последующего осаждения в виде осадка сульфата [бария](http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=22), определяемого указанным методом.

В более широком смысле седиментационным анализом называют метод определения в дисперсных системах величины и относительного содержания частиц различных размеров по скорости седиментации (оседания или всплывания).

Очень часто в лабораторной практике применяют весовые методы седиментационного анализа, основанное на гидростатическом взвешивании осадка в процессе его накопления при помощи седиментационных стеклянных весов Н. А. Фигуровского.

В ряде случаев разделение методов анализа на химические и физикохимические условно, так как иногда трудно или практически невозможно решить вопрос о принадлежности того или иного метода анализа к какой-либо из указанных групп.

Перечисленные методы являются лишь методами конечного определения определяемого вещества или его составных частей и не отражают всех особенностей химического анализа.

Существенной частью химического анализа, на выполнение которой химику-аналитику иногда приходится расходовать больше времени и труда, чем на конечное определение определяемого вещества, являются методы разложения анализируемого вещества, а также методы разделения, выделения и концентрирования определяемых элементов (или ионов).

1. Гидролиз солей — разновидность реакций гидролиза, обусловленного протеканием реакций ионного обмена в растворах (преимущественно, водных) растворимых солей-электролитов. Движущей силой процесса является взаимодействие [ионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD) с водой, приводящее к образованию слабого [электролита](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%82) в ионном или (реже) молекулярном виде («связывание ионов»).

Различают обратимый и необратимый гидролиз солей:

1. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания (гидролиз по аниону):

\mathsf{CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-}

\mathsf{Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH}

(раствор имеет слабощелочную среду, реакция протекает [**обратимо**](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B1%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BC%D1%8B%D0%B5_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8), гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

2. Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону):

\mathsf{Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+}

\mathsf{CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons CuOHCl + HCl}

(раствор имеет слабокислую среду, реакция протекает **обратимо**, гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

3. Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания:

\mathsf{2Al^{3+} + 3S^{2-} +6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow}

\mathsf{Al_2S_3 +6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow}

(равновесие смещено в сторону продуктов, гидролиз протекает практически полностью, так как оба продукта реакции уходят из зоны реакции в виде осадка или газа).

4. Соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу, и раствор нейтрален.

Под степенью гидролиза понимается отношение количества (концентрации) соли, подвергающейся гидролизу, к общему количеству (концентрации) растворенной соли. Обозначается α (или hгидр);   
α = (Сгидр/Собщ)·100 %, где  
 Сгидр — число [молей](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D1%8C) гидролизованной соли,

Собщ — общее число молей растворённой соли.  
Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, её образующие. Является количественной характеристикой гидролиза.

Константа гидролиза — [константа равновесия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D1%81%D0%B8%D1%8F) гидролитической реакции. Так константа гидролиза соли равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции гидролиза к равновесной концентрации соли с учетом стехиометрических коэффициентов.

**Билет № 12**

1. [Гравиметрический анализ](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_1.htm) основан на определении массы вещества, выделяемого в химически чистом состоянии, или вещества, в которое переводится определяемое, с точно известным постоянным составом.

[Разделение компонентов](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_1_7.htm) сложной смеси возможно в том случае, если один из компонентов выделить в виде соединения, образующего определенную поверхность раздела, т.е. методом фазового разделения.

[Фазой](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=ksgeHjkIHgfjsh87dv3hf) назывется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела.

Внутри каждой фазы вещество является физически и химически однородным. В [гравиметрическом (весовом) анализе](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_1.htm) и при [разделении элементов](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_1_7.htm) анализируемое вещество обычно переводят в раствор. В растворе выполняют те или иные реакции, в результате которых образуется новая фаза, которую отделяют от раствора. В соответствии с тремя видами фаз: жидкой, газообразной и твердой, можно рассматривать три группы методов весового анализа:

1     Выделение одного или нескольких компонентов в жидкую фазу, не смешивающуюся с исходным растворителем;

2     Выделение компонентов в виде летучих соединений (газов);

3     Образование твердой фазы в равновесии с раствором.

Отделение в виде жидкой фазы. Наиболее часто из этой группы методов применяется [экстрагирование](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=bvsccXFdsfdtXXgafdYYfd2). Экстрагированием называют метод, которым вещество, образующееся, например, в водном растворе, извлекают органическим веществом, не смешивающимся с водой. Метод основан на том, что экстрагируемое вещество растворяется в [органическом растворителе](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hwiiysgfeohxfjsiur682gfdh3gjofhws) значительно лучше, чем в воде.

Наиболее известным примером является экстрагирование [иода](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hggfsjeiiouuy6238488hfggFFDsaddfGHweeWWeqy" \t "_blank), образующегося при окислении иодид-ионов, [хлороформом](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=jkdggfDJJYT6gsfg34ft95fDghhhdSer4) (СНCl3),[четыреххлористым углеродом](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=mne499utfDDCSghhas217tfDDSegBvPiu8) (СCl4) или бензолом (C6H6). Иод, растворяющийся в этих веществах гораздо лучше, чем в воде, легко извлекается. Экстрагирование применяется обычно только для отделения какого-либо вещества, после чего определение выполняется каким-либо другим методом.

Образование летучих соединений. В виде газов выделяются, например, [CO2](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=gofkurtmvFjlIU675F), [SO2](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=o0o23r3hahs9fDR6hHhHksDfa0kMncdr490gGj), [H2S](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=nbvnbnnnNBBVBNJGFDHjjffGfddsHK45d25786), [NH3](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=bnfzdwroJg519gd4gfdsgju6rDfshgG), арсин (AsH3) и другие соединения. Общее количество соединений, существующих при обычных температурах в газообразном состоянии, сравнительно невелико. Методы, основанные на выделении газов, применяются ограниченно, однако такие реакции являются более специфическими, чем образование твердой или жидкой фазы. Например, содержание [воды](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=lKkjhy675dsDEssdfgb322h567354681ffddRGHIOF) в различных продуктах обычно определяют путем удаления ее в виде газообразной фазы. Количество воды рассчитывают на основании потери массы образца или по увеличению массы поглотителя паров Н2О. Реакции образования газообразных продуктов применяют при анализе карбонатных пород, определении [углерода](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=jdeJhsgTyu5gef56FdsjsklKhSe39) в стали, [аммиака](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=bnfzdwroJg519gd4gfdsgju6rDfshgG) в удобрениях и в других случаях.

Образование твердой фазы. Методы переведения анализируемого компонента в осадок наиболее разработаны и широко применяются в аналитической практике. Осадок – твердая [фаза](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=JJkiyoiuDDDErwy3656775gfSSokJJkksaqaswE), образующаяся в растворе при той или другой химической реакции. Осадок представляет собой малорастворимое соединение, находящееся в равновесии с [насыщенным раствором](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=jdggffert566544ghjkakhOOwyq378sffDajjHaspi).

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется формой осаждения.

Например, при осаждении железа (III) формой осаждения является Fe(OH)3, а при осаждении хлорида - [AgCl](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=nhggffffdye56733FFgw3dFgAAs)

FeCl3 + 3NH4OH → Fe(OH)3↓ + 3NH4Cl;

AgNO3 + HCl → AgCl + HNO3.

После [фильтрования и промывания](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_5.htm) осадок высушивают и прокаливают до постоянной массы, а затем взвешивают.

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют гравиметрической формой.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например

2Fe(OH)3http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_3.files/image001.gifFe2O3 + 3H2O.

Таким образом, форма осаждения и гравиметрическая форма могут различаться по составу, а могут совпадать (например, в случае AgCl).

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов. После отбора и растворения пробы, содержащей анализируемое вещество, выполняются следующие операции.

1 [Осаждение](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_4.htm).

2 [Фильтрование и промывание осадка](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_5.htm).

3 [Высушивание или прокаливание осадка](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_6.htm).

4 Взвешивание полученного осадка.

5 [Расчет результатов анализа](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_5_7.htm).

2.Произведение растворимости (ПР, Ksp) — произведение концентраций ионов малорастворимого [электролита](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%82) в его [насыщенном растворе](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%81%D1%8B%D1%89%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80) при постоянной температуре и давлении. Произведение растворимости — величина постоянная.

При постоянной температуре в насыщенных водных растворах малорастворимых электролитов устанавливается [равновесие](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D1%81%D0%B8%D0%B5) между твердым веществом и ионами, образующими это вещество. Например, в случае для CaCO3 это равновесие можно записать в виде:

\mathrm{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \mbox{Ca}^{2+}(aq) + \mbox{CO}_3^{2-}(aq)\,

Константа этого равновесия рассчитывается по уравнению:

K = \frac{\left\{\mbox{Ca} ^{2+}(aq)\right\}\left\{\mbox{CO}_3^{2-}(aq)\right\}}{ \left\{\mbox{CaCO}_3(s)\right\}}.

В приближении [идеального раствора](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B4%D0%B5%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80) с учётом того, что [активность](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)) чистого компонента равна единице, уравнение упрощается до выражения:

K_{\mathrm{sp}} = \left[\mbox{Ca}^{2+}(aq)\right]\left[\mbox{CO}_3^{2-}(aq)\right].

[Константа равновесия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B0_%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D1%81%D0%B8%D1%8F) такого процесса называется произведением растворимости.

В общем виде, произведение растворимости для вещества с формулой AmBn, которое диссоциирует на m катионов An+ и n анионов Bm-, рассчитывается по уравнению:

K_{\mathrm{sp}} = \left[\mbox{A}^{n+}(aq)\right]^m\left[\mbox{B}^{m-}(aq)\right]^n,\,

где [An+] и [Bm-] — равновесные молярные концентрации ионов, образующихся при [электролитической диссоциации](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%B4%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%BE%D1%86%D0%B8%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F).

Из произведений растворимости можно рассчитать концентрации катионов и анионов в растворе малорастворимого электролита.

Осаждение — это образование твердого осадка в растворе в ходе [химической реакции](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F), например, добавлением соответствующих[реагентов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%B0%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D1%82). По окончании реакции, образовавшийся сухой остаток называют [преципитатом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%B5%D1%86%D0%B8%D0%BF%D0%B8%D1%82%D0%B0%D1%82_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)), а жидкость выше него —супернатантом.

Сам метод заключается в выделении из раствора химических компонентов в виде [малорастворимого](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) соединения.

Один из наиболее распространённых в химическом анализе метод разделения элементов, на котором основаны методы[качественного](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)) и [количественного анализа](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)).

В [гидрометаллургии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%B3%D0%B8%D1%8F) применяется также электролитическое осаждение, в особенности для [цветных металлов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D1%8B). [Электролизом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7" \o "Электролиз)осаждаются не только металлы, но и оксиды, например двуокиси свинца и марганца — на [аноде](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%BE%D0%B4), окислы молибдена и урана — на[катоде](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B4).

Осаждение применяется также в биохимических, санитарно-гигиенических и клинических лабораториях/

**Билет № 13**

1) *Взятие средней пробы.* Пробы твердых веществ, как правило, неоднородны. Неоднородность состава может быть вызвана тем, что при транспортировке произошло расслоение образца; воздух и влага могут изменить состав наружных слоев вещества. С целью усреднения состава вещества отбирают среднюю пробу. Способы взятия средней пробы различны для различных видов вещества и регламентируются государственными стандартами.

Если партия вещества небольшая, то можно использовать квартование. При квартовании порошок рассыпают слоем на ровной поверхности, придавая слою форму квадрата. Квадрат делят на четыре части по диагонали, два противоположных сектора объединяют вместе, два других отбрасывают. Затем таким же способом образец делят снова, продолжая квартование до получения образца необходимой массы (20-30 г). Отобранный с помощью метода средней пробы образец измельчают в ступке, перемешивают и берут навеску для анализа.

*2. Взвешивание.*Взвешивание [навески](javascript:showLayer('ros1')) вещества или продуктов, полученных после обработки, производят сначала на технических (грубо), затем на аналитических весах.

Аналитическая практика показывает, что наиболее удобны в работе осадки с массой 0,5 г (кристаллические) и 0,1 г (аморфные).

*3. Растворение навески.*Навеску помещают в стакан и растворяют в дистиллированной воде. При необходимости стакан подогревают на асбесте, если вещество нерастворимо в воде, навеску растворяют в кислоте, в царской водке или сплавляют со щелочью. После растворения раствор нейтрализуют, удаляют мешающие ионы или вещества и отфильтровывают. Если анализируемое вещество не полностью растворено, то полученный после осаждения осадок будет загрязнен нерастворенным остатком, и осадок в целом не будет удовлетворять требованию определенности состава после прокаливания или высушивания. Нельзя анализировать только полученный раствор, а не растворившуюся часть отделить, взвесить и найденный вес вычесть из навески. Отдельные составные части анализируемого вещества могут избирательно растворяться, и, т.о., при неполном растворении соотношение элементов в растворе может не соответствовать соотношению элементов в анализируемом веществе.

*4. Осаждение.* При проведении процесса осаждения, прежде всего, необходимо подобрать реагент-осадитель, позволяющий наиболее полно произвести осаждение. Обычно берут некоторый избыток осадителя, чтобы повысить полноту осаждения, однако во избежание потерь определяемого компонента следует избегать слишком большого объема осадителя.

Реактив для осаждения следует приливать медленно, при этом раствор в стакане необходимо перемешивать. Медленное приливание осадителя с непрерывным перемешиванием препятствует образованию местных высоких концентраций осадителя и, т.о., способствует образованию более крупных кристаллов. Чтобы избежать разбрызгивания, реактив для осаждения следует приливать по стенкам стакана. Полноту осаждения проверяют после отстаивания, добавив по стенке стакана одну-две капли раствора осадителя.

*5. Фильтрование осадков* проводят на стеклянных или бумажных беззольных фильтрах. Чем плотнее фильтр, тем с меньшей скоростью через него фильтруется жидкость. Поэтому плотные фильтры применяются только в тех случаях, когда отделяемый осадок очень мелкий и может пройти через фильтр меньшей плотности. Для классификации фильтров используют цвет ленты фильтра. Например,

* синие - самые плотные;
* белые - средней плотности;
* красные - рыхлые.

При фильтровании используют беззольные фильтры (изготавливают из обычной фильтровальной бумаги, подвергнутой обработке растворами HCl, HF и др., с целью понижения зольности). Зольностью фильтра при вычислениях можно пренебречь, т.к. масса золы фильтра меньше погрешности взвешивания (~0,0002 г). При фильтровании раствор через фильтр пропускают, по возможности, не взмучивая отстоявшегося на дне осадка. Раствор на фильтр сливают из стакана через носик по стеклянной палочке, нижний конец которой должен касаться внутренней поверхности фильтра.

*6. Промывание осадков* для понижения их растворимости производят обычно водой, к которой добавлено небольшое количество осадителя, если он летуч, или вещества с одноименными ионами (например, NH4NO3). Промывание осадка производят декантацией: к осадку в стакане приливают небольшое количество промывной жидкости, хорошо перемешивают, дают отстояться, фильтрат пропускают через фильтр. Промывание декантацией повторяют несколько раз (до отрицательной реакции на мешающие ионы). В конце промывания осадок переносят на фильтр.

*7. Высушивание.* Сильно влажный фильтр с осадком не следует переносить в тигель для прокаливания.

Предварительно фильтр с осадком просушивают, не вынимая из воронки. Высушивание проводят в сушильном шкафу при 105-120 °C. После этих операций фильтр должен быть слегка влажным.

*8. Сжигание и прокаливание осадков* проводят в тиглях, предварительно вымытых и прокаленных в муфельной печи.

Тигель с сожженным осадком помещают в муфельную печь, прокаливают при определенной температуре до постоянной массы.

2.Принцип Ле Шателье — Брауна ([1884](https://ru.wikipedia.org/wiki/1884) г.) — если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия ([температура](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0), [давление](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5), [концентрация](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F), внешнее [электромагнитное поле](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B8%D1%82%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D0%B5)), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

[Анри Ле Шателье](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5_%D0%A8%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%B5,_%D0%90%D0%BD%D1%80%D0%B8_%D0%9B%D1%83%D0%B8) ([Франция](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%80%D0%B0%D0%BD%D1%86%D0%B8%D1%8F)) сформулировал этот термодинамический принцип подвижного равновесия, позже обобщённый [Карлом Брауном](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%80%D0%B0%D1%83%D0%BD,_%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BB_%D0%A4%D0%B5%D1%80%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D0%BD%D0%B4).

Принцип применим к равновесию любой природы: механическому, тепловому, химическому, электрическому ([эффект Ленца](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%B8%D0%BB%D0%BE_%D0%9B%D0%B5%D0%BD%D1%86%D0%B0), [явление Пельтье](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82_%D0%9F%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D1%82%D1%8C%D0%B5)).

Если внешние условия изменяются, это приводит к изменению равновесных концентраций веществ.В этом случае говорят о нарушении или смещении химического равновесия.

Химическое равновесие смещается в ту или иную сторону при изменении любого из следующих параметров:

1) температуры системы, т.е. при её нагревании или охлаждении

2) давления в системе, т.е. при её сжатии или расширении

3) концентрации одного из участников обратимой реакции

Влияние температуры

**Билет №16**

**1.** Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Для рассмотрения материала настоящего раздела потребуются следующие определения. Титрованный, или стандартный, раствор – раствор, [концентрация](http://www.chem-astu.ru/chair/study/genchem/r4_1.htm) которого известна с высокой точностью.

Титрование – прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества.

Титрующий раствор часто называют рабочим раствором или титрантом. Например, если кислота титруется щелочью, раствор щелочи называется титрантом.

Момент титрования, когда количество прибавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется точкой эквивалентности ([стехиометричности](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgswttdfegrhfhheuuwgde8663gthn0" \t "_blank)).

В титриметрическом анализе может быть использована не любая химическая реакция. Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1)    реакция должна протекать количественно, т.е. [константа равновесия](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=Fgd4798gdTgdhJu4fsjk6) реакции должна быть достаточно велика;

2)      реакция должна протекать с большой скоростью;

3)      реакция не должна осложняться протеканием побочных процессов;

4)      должен существовать способ определения окончания реакции.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

Различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

* При прямом титровании к раствору определяемого вещества ([аликвоте](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%B2%D0%BE%D1%82%D0%B0" \o "Аликвота) или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор [титранта](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BD%D1%82" \o "Титрант)(рабочий раствор).
* При обратном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.
* При заместительном титровании к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

Титриметрический анализ может быть основан на различных типах химических реакций:

* [кислотно-основное титрование](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%BD%D0%BE-%D0%BE%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5) — реакции [нейтрализации](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D0%B9%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F);
* [окислительно-восстановительное титрование](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) ([перманганатометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [иодометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [хроматометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [цериметрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [броматометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F), [ванадатометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F)) — [окислительно-восстановительные реакции](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE-%D0%B2%D0%BE%D1%81%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8);
* [осадительное титрование](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9E%D1%81%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5&action=edit&redlink=1) ([аргентометрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%80%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F" \o "Аргентометрия), гексоцианоферратометрия, меркурометрия) — реакции, протекающие с образованием малорастворимого соединения, при этом изменяются концентрации осаждаемых ионов в растворе;
* [комплексиметрическое титрование](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) — реакции, основанные на образовании прочных [комплексных соединений](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%81%D0%BE%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F), например, с комплексоном (обычно [ЭДТА](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%94%D0%A2%D0%90)), при этом изменяются концентрации ионов металлов в титруемом растворе.

**2.** Закон действующих масс

Слабые электролиты при растворении и расплавлении диссоциируют на ионы частично. Параллельно с процессом диссоциации идет обратный процесс – ассоциация – образование молекул из ионов. В определенный момент времени скорости прямой и обратной реакций выравниваются, и наступает состояние химического равновесия. В данном состоянии система будет находиться столь долго, пока какое-либо внешнее воздействие не приведет к смещению равновесия. Состояние химического равновесия характеризуется константой равновесия.  Выведем выражение для константы химического равновесия, опираясь на понятия химической кинетики.

1. Запишем уравнение диссоциации слабого электролита в общем виде:

aA + bB ⇄ dD + eE.

2. Запишем уравнения для скорости прямой и обратной реакции через концентрации веществ:

*v1*=*k*1[A]*a*[B]*b*,

*v2* =*k*2[D]*d*[Е]*е* .

3. Состояние химического равновесия характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакции:

*v1= v2* , или

*k*1[A]*a*[B]*b*=*k*2[D]*d*[Е]*е* .

4. Преобразуем последнее выражение, сгруппировав переменные величины (концентрации) в одной части выражения, а постоянные величины (константы скоростей) – в другой:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ion/metod/text/image019.gif. |  |

5. Так как отношение констант скоростей есть величина постоянная, вводим новую константу, которая будет характеризовать состояние химического равновесия.

6. На основании полученного выражения формулируем закон действующих масс. *Для обратимой химической реакции в состоянии равновесия произведение равновесных концентраций продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов, отнесенное к такому же произведению для исходных веществ, есть величина постоянная при данной температуре и давлении.*

Константа химического равновесия есть величина постоянная при данной температуре и давлении; она не зависит от концентраций реагирующих веществ, а определяется лишь природой вещества и растворителя. Для слабых электролитов эта константа называется константой ионизации. *Для сильных электролитов константа диссоциации не имеет смысла, так как данные вещества при растворении полностью диссоциируют на ионы.*

Помимо константы ионизации силу электролита характеризует степень диссоциации. Степень диссоциации – это отношение числа распавшихся при диссоциации молекул на ионы, отнесенное к общему числу частиц растворенного вещества.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ion/metod/text/image020.gif |  |

Между степенью диссоциации и константой ионизации существует математическая связь, выражаемая законом разбавления Оствальда:

|  |  |
| --- | --- |
|  | http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ion/metod/text/image021.gif |

если электролит слабый и степень диссоциации мала, то величиной α в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, в итоге получим упрощенное выражение закона разбавления Оствальда:

http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ion/metod/text/image022.gif.

Закон разбавления Оствальда. *При разбавлении слабого электролита степень его диссоциации увеличивается.*

|  |  |
| --- | --- |
|  | http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/ion/metod/text/image023.gif. |

**Билет № 15**

**1.** Титриметрическийметод анализа был предложен Ж.Н.Гей-Люссаком в прошлом веке и благодаря простоте выполнения, экспрессности, высокой точности и возможности использования реакций самого разного тира получил очень широкое применение для определения веществ как в водных, так ив в неводных растворах. В процессе развития этот метод послужил основной для многих современных физико-химическихтитрометрических методов анализа. Ранее использовавшееся название метода «объёмный анализ», связанное с тем, что в большинстве случаев кол-во прибавленного реагента (титранта) находят по объёму его раствора, теперь заменено на более правильное «титриметрический анализ», т.к. иногда при наиболее точных определениях измеряют не объём, а массу раствора реагента.

Классификация титриметрических методов анализа.

Они классифицируются ***по типу химической реакции***:

– кислотно-основное титрование; (метод нейтрализации)

– метод осаждения;

– окислительно-восстановительное титрование; (редоксиметрия)

– комплексометрическое титрование.

*По типу применяемого титранта:*

– алкалиметрия – титрование щелочью;

– ацидиметрия – титрование кислотами;

– пермангапатометрия;

– идометрия;

– комплексонометрия и т. д.

*По приемам титрования:*

– прямое;

– обратное;

– заместительное.

Принципы титриметрии.

Титриметрическим методом количественного химического анализа называют метод, основанный на измерении кол-ва реагента В, затраченного на реакцию с определяемым компонентом А. При выполнении анализа к точно измеренному объёму анализируемого образца постепенно прибавляют непрерывно контролируемое кол-во реаганта вплоть до того момента, пока кол-во молей эквивалента добавленного реагента В – n[fэкв(B)B] не станет равным кол-ву молей эквивалента определяемого компонента A – n[fэкв(A)A]. Условие эквивалентности:n[fэкв(A)A] = n[fэкв(B)B]. Зная уравнение реакции на основании закона эквивалентности по кол-ву затраченного реагента В расчитывают кол-во определяемого компонента А.

Практически удобнее всего прибавлять реагент в виде его раствора точно известной концентрации. В таком варианте титрованием называют процесс непрерывного добавления контролируемого кол-ва раствора реагента точно известной концентрации (титранта) к раствору определяемого компонента.

Для титриметрических определений можно использовать реакции различных типов, но все они должны удовлетворять следующимтребованиям.

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению, побочные реакции должны быть исключены.

2. Реакция должна протекать количественно. Это значит, что константа равновесия реакции должна быть достаточно большой и, следовательно, погрешность из-за незавершенности реакции будет минимальна – степень полноты протекания реакции в момент эквивалентности должна быть не менее 99,9%.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно.

Требование к скорости реакции становится менее существенным при использовании физико-химических методов определения конечной точки титрования.

Указанным выше требованиям удовлетворяют следующие реакции.

1. Реакция кислотно-основного взаимодействия, т. е. реакции, сопровождающиеся переносом протона: (протолитометрия).

2. Реакции окисления-восстановления, методом окислительно-восстановительного титрования (редоксометрия).

3. Реакции комплексообразования, методом комплексометрического титрования.

4. Реакции осаждения, методом осадительного титрования (седиметрия).

Во всех случаях в процессе титрования в титруемом растворе протекает реакция А + В = С + D

в результате чего изменяются равновесные концентрации А, В, С и D *,* что обусловливает изменение свойств системы. В каждый момент титрования концентрации компонентов системы определяются константой равновесия реакции и количеством добавленного титранта. По мере накопления количественных изменений происходит качественное изменение свойств системы. Различают 4 этапа титрования.

1. До начала титрования – в растворе присутствует А.

2. До момента эквивалентности – в растворе присутствуют А, С, D (концентрация В пренебрежимо мала).

3. В момент эквивалентности – в растворе присутствуют С, D (концентрации А и В пренебрежимо малы).

4. После момента эквивалентности – в растворе присутствуют В, С, D (концентрация А пренебрежимо мала).

**2.** Константа химического равновесия

Для химической реакции:

2 NO(г) + O2(г) http://onx.distant.ru/posobie-2/12/Image314.gif 2 NO2(г)

константа химической реакции Кс есть отношение:

http://onx.distant.ru/posobie-2/12/Image315.gif               (12.1)

В этом уравнении в квадратных скобках – концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, т.е. равновесные концентрации веществ.

Константа химического равновесия связана с изменением энергии Гиббса уравнением:

http://onx.distant.ru/posobie-2/12/Image311.gifGTо = – RTlnK .

**Билет №16**

1. Концентрацию веществ в растворах можно выразить разными способами. На этой страничке вы с ними познакомитесь. Наиболее часто используют массовую долю растворённого вещества, молярную и нормальную концентрацию.Массовая доля растворённого вещества w(B) - это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора m :w(B)= m(B) / m

Массовую долю растворённого вещества w(B) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворённого вещества – CaCl2 в воде равна 0,06 или 6%. Это означает,что в растворе хлорида кальция массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

Молярная концентрация C(B) показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора. C(B) = n(B) / V = m(B) / (M(B) · V), где М(B)  - молярная масса растворенного вещества г/моль.

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается "M". Например, 2 M NaOH - двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г (M(NaOH) = 40 г/моль).

Нормальность раствора обозначает число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора или число миллиграмм-эквивалентов в одном миллилитре раствора.  
Грамм - эквивалентом вещества называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту. Для сложных веществ - это количество вещества, соответствующее прямо или косвенно при химических превращениях 1 грамму водорода или 8 граммам кислорода.

Эоснования = Моснования / число замещаемых в реакции гидроксильных групп

Экислоты = Мкислоты / число замещаемых в реакции атомов водорода

Эсоли = Мсоли / произведение числа катионов на его заряд

Пример

Величины нормальности обозначают буквой "Н". Например, децинормальный раствор серной кислоты обозначают "0,1 Н раствор H2SO4". Так как нормальность может быть определена только для данной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор H2SO4 будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щёлочью с образованием гидросульфата NaHSO4, и двухнормальным в реакции с образованием Na2SO4.

**2.** Если световой поток пропустить через кювету с раствором, поглощающим свет, то выходящий световой поток будет менее интенсивным, чем входящий. Ослабление светового потока связано с частичным поглощением его и частичным отражением.

Соотношение между ннтенсивностями падающего светового потока I0, светового потока прошедшего через раствор I, поглощенного In и отраженного Iотр можно выразить следующим образом:

**I0** **=I+In** **+Iотр.**  
Интенсивность отраженной части светового потока невелика и ею можно пренебречь. Тогда,I0 =I+In.   
Непосредственно можно измерить интенсивность падающего светового потока и светового потока, прошедшего через раствор. Интенсивность поглощенного светового потока непосредственному измерению не поддается.  Ее принято выражать величиной. Эта величина называется оптической плотностью и обозначается А.

Существует определенная зависимость между оптической плотностью, толщиной слоя и концентрацией вещества, выражаемая законом Бугера — Ламберта — Бера:

**А=К-с-l,**

где: К — молярный коэффициент светопоглощения; с — концентрация раствора, моль/дм3;

l — толщина слоя раствора, через который проходит световой поток, см.

Молярный коэффициент светопоглощения К зависит от длины волны, температуры растворителя и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Он отражает индивидуальные свойства вещества, для разных веществ он имеет различное значение.

Величина молярного коэффициента светопоглощения является наиболее важной и объективной характеристикой чувствительности фотометрического метода. Чем выше величина коэффициента, тем чувствительнее метод.

**Билет №17**

**1.** Кислотно-основное титрование – это метод определения кислот, оснований и некоторых солей, основанный на протекании протолитических (кислотно-основных) реакций.

Кислотно-основные реакции протекают: по строго определенному уравнению; без побочных  процессов; с высокой скоростью. Определяемые вещества: кислоты, щелочи, гидролизующиеся соли (Na2CO3) и др. Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований:  HCl, H2SO4, NaOH, KOH и др.

Стандартные растворы для стандартизации рабочих растворов:  Na2B4O7∙10H2O – бура;  H2C2O4∙2H2O – дигидрат щавелевой кислоты; Na2CO3 – безводный карбонат натрия и Практическое применение кислотно-основного титрования Определение кислотности пищевых продуктов, почв и природных водОпределение кислотности нефтепродуктов; Определение карбонатов и гидрокарбонатов в минералах и строительных материалах.

Классификация. Титрование: ацидиметрическое(титрант-кислота) и алкалиметрическое(титрант-основание).

Ацидиметрическое титрование или ацидиметрия (от лат. acidum – кислота) – вид метода нейтрализации, в котором в качестве титранта используется раствор сильной кислоты. Ацидиметрия применяется для определения: сильных оснований, слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и др.

1. Титрование сильных оснований.
2. Титрование слабых оснований.
3. Титрование солей слабых одноосновных кислот
4. Титрование солей слабых двухосновных кислот по первой ступени.
5. Титрование солей слабых двухосновных кислот по второй ступени

Кривые кислотно-основного титрования (кривые нейтрализации) – кривые, графически отображающие зависимость изменения рН титруемого раствора от объема прибавленного титранта V(T) или от степени оттитрованности f.

   Построение кривых титрования позволяет узнать оптимальные условия проведения титрования: величину скачка титрования (интервал ΔрН раствора вблизи ТЭ); подходящий индикатор (значение рТ индикатора укладывалось внутрь скачка титрования); оптимальную концентрацию реагентов и т.д.

Для построения кривой титрования рассчитывают значение рН титруемого раствора в разных точках титрования: для исходного раствора, для раствора до ТЭ, в ТЭ, после ТЭ.

Приближения, принимаемые для построения расчетных кривых титрования: Пренебрегают изменением объемаV раствора в ходе титрования (ошибка рН ≈ 0,1-0,2). Пренебрегают отличием коэффициентов активности fa от единицы.

**2.** В количественном анализе большое внимание уделяется вычислениям. Вычисления являются заключительной стадией каждого анализа. Ошибки в вычислении могут свести на нет результаты всей проделанной работы. Расчеты в анализе опираются на уравнения реакций. Химические уравнения характеризуют не только качественную сторону реакций, но и количественные соотношения. Возьмем, к примеру, реакции, лежащие в основе определения железа:

FeCl3+3NH4OH = Fe(OH)3 + 3NH4Cl

2Fe (ОН)3=Fe203 + 3H20

Из этих уравнений видно, что 1 моль Fe2О3 отвечают 2 моль FeCl3. В свою очередь, 1 моль Fe2О3 отвечают 2 моль атомов железа. Какие бы количества FeCl3 ни были взяты, отношения между количествами FeCl3, Fe2О3 и Fe всегда будут постоянными. Следует иметь в виду, что вычисления на основе уравнений реакций возможны только для реакций, которые практически являются необратимыми. Для обратимых реакций вычисления возможны с учетом константы равновесия данной реакции. В количественном анализе в качестве единицы количества вещества принимают моль и еще чаще эквивалентную массу.

В очень многих случаях решение задач по количественному анализу сводится к составлению и решению пропорций или алгебраических уравнений.

Наиболее удобно задачу решать последовательно, по частям, а вычисления проводить не по частям, а на основании арифметического выражения, полученного из всех данных задачи после ее полного решения. Это будет показано в дальнейшем при решении задач. Вычисления следует проводить с определенной точностью. В гравиметрическом анализе она определяется точностью взвешивания на аналитических весах, в титриметрическом анализе точностью измерения объема. Результат анализа должен быть выражен с точностью до десятитысячных долей грамма при определении массы и сотых долей миллиметра—при определении объема. Последняя цифра в том и другом случае является сомнительной.

Полученный в результате анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества или его составной части. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат — ошибка.

Все ошибки принято делить на три типа: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки. Грубые ошибки. Грубые ошибки являются результатом небрежной работы: ошибочный подсчет разновесок, неправильный отсчет объема по бюретке, обмен своих растворов с растворами своих соседей, ошибки при вычислениях, при переписывании, потеря части осадка, проливание раствора и т. п. Грубые ошибки можно обнаружить по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых или по резкому отклонению от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

Систематические ошибки. Систематические ошибки обусловливаются многими причинами. К ним относятся, например, фшибки, зависящие от особенностей метода ацализа. Используемые конкретные реакции данного метода могут протекать не вполне количественно, что связано с обратимостью - химических процессов. Вместе с осадком могут соосаждаться и посторонние примеси, увеличивая массу осадка. Осадки даже наименее растворимые имеют какую-то частичную растворимость, что уменьшает массу осадка. Осадки могут частично разлагаться при прокаливании, впитывать водяные пары или поглощать газы из атмосферы. В растворе могут происходить побочные реакции. В титриметрических методах некоторые ошибки связаны с используемым индикатором и т. п. К этому типу ошибок относятся ошибки, связанные с личными качествами самого аналитика. Например, не все способны точно уловить момент перемены окраски раствора в процессе титрования, не всегда точно улавливаются мелкие деления на шкале приборов.

**Билет №18**

**1.** ОВ-реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим назва­нием **оксидиметрия.** В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислите­лей и восстановителей.

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависи­мости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

**1) перманганатометрия**: основным титрантом служит раствор КМnО4; наряду с ним обычно используются рас­творы сульфата железа (II) FeSO4 или щавелевой кислоты Н2С2О4;

**2) йодометрия:** титранты — растворы йода и тиосульфа­та натрия Na2S2O3;

**3) хроматометрия**: основной титрант — раствор дихро­мата калия К2Сr2O7;

**4) броматометрия**: титрант - раствор бромата калия КВrО3;

**5) нитритометрия**: титрант - раствор нитрита натрия NaNO2 и т.д.

 Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в рас­творах или смесях разнообразные восстановители: соеди­нения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабо­чих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлори­ты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъяв­ляются уже известные нам требования, заключающиеся в том, что реакция при титровании должна протекать быст­ро и необратимо с образованием продуктов строго опреде­ленного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фикси­рования конца реакции. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ-реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают 0В-пары так, чтобы разность их стандартных ОВ-потенциалов была не ниже 0,4 — 0,5 В. В противном случае при ти­тровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы опре­деления точки эквивалентности. Например, в перманганатометрий она фиксируется по изменению окраски тит­руемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора КМnО4 (так называемое безындикатор­ное титрование). В йодометрии точку эквивалентности ус­танавливают с помощью индикатора крахмала, специфи­чески реагирующего с йодом. В оксидиметрии применяют и специальные редокс-индикаторы (например, дифенила­мин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от рН раствора.

**2.**  В настоящее время, согласно данным Всемирной организации здравоохранения, в промышленности используется до полумиллиона соединений (в основном органических), из которых около 50 тысяч являются вредными для здоровья человека и около 12 тысяч - токсичными. Каждое из этих соединений может попадать в объекты окружающей среды.

Как результат - стремительно увеличивается количество химико-аналитических исследований состояния окружающей среды, работ, связанных с экологическим контролем деятельности предприятий, с решением различных вопросов рационального природопользования. Причем, помимо резко возросшего объема таких работ, в последние годы наблюдается быстрый рост требований к определению широкого спектра различных соединений в различных объектах окружающей среды.

В сферу эколого-аналитического контроля входят следующие контролируемые объекты:

* воды - пресные, поверхностные, морские, подземные, питьевые, талые, сточные, атмосферные осадки;
* воздух - атмосферный, природных заповедников (фон), городов и промышленных зон, рабочей зоны;
* промышленные выбросы;
* почвы, грунты;
* донные отложения;
* отходы производства и потребления;
* растения, животные ткани (в аспекте загрязнения), а также  могут быть включены и другие объекты, представляющие по той или иной причине опасность для окружающей среды и здоровья человека.

**Билет №19**

**1.** Метод перманганатометрии основан на реакциях окис­ления различных веществ перманганатом калия. Окисле­ние проводят в сильнокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный окислительный потенциал пары МnО-4 /Мn2+составляет 1,51В, поэтому перманганат калия способен реагировать с большинством восстановите­лей. Продуктом восстановления КМnО4 в кислой среде яв­ляется почти бесцветный ион Мn2+:

МnО-4 + 8Н++5ē → Мn2+ + 4Н2О,

что очень удобно для фиксирования точки эквивалентнос­ти. При титровании розовая окраска иона МnО-4 становит­ся заметной от одной избыточной капли рабочего раствора КМnО4, поэтому никакого специального индикатора не требуется.

Для создания сильнокислой среды пользуются раство­рами H2SO4. Применение соляной и азотной кислот недо­пустимо, поскольку соляная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет и хорошо выраженные восстанови­тельные свойства и сама способна реагировать с КМnО4 с выделением хлора. Азотная кислота, помимо кислотных свойств, проявляет окислительные свойства и может вза­имодействовать с определяемыми восстановителями.

Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислите­лей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определе­ния ионов Са2+ в крови). Метод также используется для контроля качества питьевой воды и определения пероксида водорода в фармацевтическом анализе.

Для определения восстановителей, как правило, ис­пользуют методы прямого титрования, для определения окислителей — методы обратного титрования, а для опре­деления индифферентных веществ — методы как обратно­го, так и косвенного (заместительного) титрования.

Например, для определения пероксида водорода, ионов железа (II) и других восстановителей проводят прямое титро­вание их растворов стандартизированным раствором КМnО4.

Для определения окислителей, таких, как К2Сr2O7 и другие, используют метод обратного титрования, суть ко­торого заключается в том, что к раствору окислителя до­бавляют заведомо избыточный и точно измеренный объем рабочего раствора восстановителя, например FeSO4. Затем остаток FeSO4, не прореагировавший с определяемым окислителем, оттитровывают рабочим раствором КМnО4. В других случаях для определения окислителей используется рабочий раствор восстановителя щавелевой кислоты Н2С2О4, которая окисляется до СО2. Таким образом, при перманганатометрическом определении окислителей не­обходимы два рабочих раствора.

При определении индифферентных веществ, например ионов Са2+, можно пользоваться только одним рабочим раствором КМnО4 (заместительное титрование) или двумя титрантами (КМnО4, Н2С2О4) - при обратном титровании.

При использовании заместительного титрования анали­зируемый раствор, содержащий ионы Са2+, обрабатывают каким-либо растворимым оксалатом, например Na2C2O4, так, чтобы все ионы Са2+ осадились в виде труднораство­римого СаС2О4. Выпавший осадок отфильтровывают, про­мывают и растворяют в серной кислоте:

СаС2О4 + H2SO4 = Н2С2О4 + CaSO4.

 рассчитывают ко­личество или массу ионов Са2+ в анализируемой пробе.

**2.** Распределительную жидкостную хроматографию с применением колонок называют распределительной хроматографией на колонках или распределительной колоночной хроматографией.

Термин обратнофазовая распределительная жидкостная хроматография, или, как принято говорить, хроматография в обращенных фазах ( ХОФ; по-английски RFC - reverse phase chromato-graphy), подразумевает обратную картину. Неподвижная жидкая фаза представлена в этом случае органическим растворителем или малополярной водно-органической смесью, а подвижной фазой служит водный раствор буфера или аналогичная смесь, но с большей полярностью, чем у неподвижной фазы. Очевидно, что такая система предназначена для хроматографии веществ, в целом гидрофобных, и фракционирование компонентов смеси идет по степени их гидро-фобности. [3]

В распределительной жидкостной хроматографии обе фазы - подвижная и неподвижная - жидкие, несмешивающиеся друг с другом. Разделение веществ основано на различии в их коэффициентах распределения между этими двумя фазами. Для того, чтобы зафиксировать неподвижную жидкую фазу в колонке ( или в тонком слое), применяют тонкоизмельченный твердый пористый носитель, который удерживает эту фазу на своей поверхности. Подвижная фаза движется через колонку и вступает в контакт с неподвижной фазой. Поскольку поверхность раздела между двумя фазами очень большая, то имеет место быстрое установление равновесия распределения компонентов смеси между этими двумя фазами. Если компоненты имеют хотя бы небольшое различие в коэффициентах распределения между подвижной и неподвижной фазами, то они движутся в колонке с неодинаковой скоростью и при достаточной длине колонки происходит их полное разделение.

**Билет №20**

**1.** Иодометрические методы основаны на применении стандартного раствора [тиосульфата натрия](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=SertGFionfd5032sFtgyungFASWLPHYjh654827) для титрования [иода](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hggfsjeiiouuy6238488hfggFFDsaddfGHweeWWeqy" \t "_blank), выделившегося при взаимодействии определяемого [окислителя](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgep9466275395628hft56393fdsSe34iJJkiyuUU) с избытком [иодида калия](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hdw34dsiyhh383t44746er3aew2v) (при [титровании по замещению](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_2_2.htm)) или оставшегося в избытке при медленном взаимодействии определяемого [восстановителя](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgep9466275395628hft56393fdsSe34iJJkiyuUU) с фиксированным объемом стандартного раствора иода (в случае [обратного титрования](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_2_2.htm)).

Основы метода-Иодид-ион является восстановителем умеренной силы, его применяют для определения большого числа окислителей. [Прямое титрование](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_2_2.htm)стандартным раствором [KI](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hdw34dsiyhh383t44746er3aew2v) не используют из-за трудностей индикации конечной точки титрования: прекращение образования свободного иода с помощью [крахмала](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hsttwee456ffscddjxbfTgf3wG) заметить нельзя. Поэтому для определения [окислителей](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgep9466275395628hft56393fdsSe34iJJkiyuUU) иодометрическим методом применяют способ [титрования по замещению](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_2_2.htm). Прямое титрование окислителей стандартным раствором [тиосульфата натрия](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=SertGFionfd5032sFtgyungFASWLPHYjh654827) невозможно в связи с тем, что только I2 в нейтральной среде окисляет ион S2O32- быстро в соответствии со [стехиометрией](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgswttdfegrhfhheuuwgde8663gthn0) реакции

I2 + 2S2O32-→ 2I- + S4O62-.

Другие окислители обладают способностью полностью или частично окислять тиосульфат до [серы](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=gflr5HJFSONED4562748jgFJgjka), [сульфата](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=zccaddeRWeq3764fggdkoydh3) или [тетратионата](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=nhdffe973ggFDXSrhhhbGfdse49yHgt5" \t "_blank), например

4HOI + S2O32- + H2O→ 2SO42- + 4I- + 6H+.

При титровании [иода](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=hggfsjeiiouuy6238488hfggFFDsaddfGHweeWWeqy" \t "_blank) раствором [тиосульфата](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=SertGFionfd5032sFtgyungFASWLPHYjh654827) наиболее благоприятна нейтральная либо слабокислая среда. Высокая кислотность раствора приводит к разложению тиосульфата:S2O32- + 2H+→ H2SO3 + S

H2SO3 реагирует с I2 в мольном соотношении 1:1

H2SO3 + I2 + H2O → SO42- + 4H+ + 2I-,

тогда как на 1 моль Na2S2O3 расходуется ½ моль I2. В щелочной среде иодометрическое определение также не следует проводить из-за реакции[диспропорционирования](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=sfweRRewwSAAQwdfwiHHfgdr5824gfHHksd) иода:

I2 + 2OH- → IO- + I- +H2O.

Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Растворы [тиосульфата](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=SertGFionfd5032sFtgyungFASWLPHYjh654827) обычно готовят из кристаллического Na2S2О35Н2О, который при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежеприготовленные растворы первое время медленно изменяют свои характеристики вследствие разложения тиосульфата натрия. По этим причинам готовят обычно раствор приблизительно необходимой концентрации и [стандартизируют](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_2_5.htm) его по другому исходному веществу.

Важнейшими факторами, определяющими устойчивость  раствора тиосульфата, являются значение [рН](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=ser70jjHGw28zzsaAAwqiopKKmfggrt42693t56), присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и воздействие прямого солнечного света. Для приготовления растворов тиосульфата следует применять [дистиллированную воду](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=mnnbfgj8UYTgFvcd7629gf5cs), не содержащую примесей ионов [тяжелых металлов](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=ooOOyyt59GTGdsw55fdg12110F) – [катализаторов](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=dsgwrrEEEi84665fDDSfq2e445wfgd) окисления тиосульфата кислородом воздуха 2Na2S2O3+ O2 → 2Na2SO4 + 2S.

В присутствии катализаторов (ионов Сu2+, Fe3+) реакция разложения Na2S2O3 ускоряется за счет образования неустойчивых на воздухе ионов металла в низших [степенях окисления](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgep9466275395628hft56393fdsSe34iJJkiyuUU), например:

2Сu2+ + 2S2O32- →  S4O62- + 2Cu+,

2Сu+ + ½ O2 + Н2О → 2Сu2+ + 2OН-.

Для приготовления растворов рекомендуется свежепрокипяченная вода, так как бактерии разлагают растворы тиосульфата. Активность бактерий при рН = 9–10 минимальна. Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как [хлороформ](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=jkdggfDJJYT6gsfg34ft95fDghhhdSer4), [бензоат натрия](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=mnBBVgu78tedgcshafFdgh58tw3gbGF" \t "_blank) или [НgI2](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=mnt59ggFdcxsdEsfgh276ffdXCCdse35gG). Кипячение воды для приготовления растворов тиосульфата также обеспечивает удаление растворенного [СО2](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=gofkurtmvFjlIU675F), под влиянием которого будут изменяться характеристики раствора, поскольку [восстановите-лем](http://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/move.php?term=fgep9466275395628hft56393fdsSe34iJJkiyuUU) вместо Na2S2O3 будет выступать NaНSO3,образующийся в реакции:

Na2S2O3 + СО2 + Н2О → NaНСO3 + NaНSO3 + S.

Добавление небольших количеств (0,1г/л) Na2СО3 способствует удалению СО2

Na2СО3+ СО2 + Н2О → 2 NaНСO3.

Скорость разложения тиосульфата возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. Если в растворе появляется муть, то такой раствор следует заменить. Наиболее часто Na2S2O3 готовят в виде 0,05 н. растворов. Навеску рассчитывают, принимая fэ(Na2S2O3)=1/2.

**2.** Для измерения рН нажимают клавишу «рХ» и проводят предварительную калибровку стеклянного электрода по бу­ферным растворам с точно известными значениями рН.

Калибровка стеклянного электрода по буферным раство­рам и определение рН исследуемых растворов подробно опи­сываются в инструкции к прибору. Обычно используют два бу­ферных раствора с рН 4,01 (0,05М раствор бифталата калия) и с рН 9,18 (0,01М раствор тетрабората натрия). Буферные рас­творы готовятся из фиксаналов, прилагаемых к прибору.

Определение рН раствора — это метод прямой потенциометрии, который получил название рН-метрии.

Изменяя состав стекол (введение в стекло оксидов алю­миния и бора), можно получить стекло, электроды из ко­торого начинают реагировать не на изменение Н+, а на из­менение активностей ионов Na+, K+, Li+, NH+4 и т.д. Элек­троды, потенциалы которых зависят от концентрации (активности) одного иона называются ионоселективными электродами. Появление таких электродов привело к воз­никновению ионометрии (рХ - метрии), где рХ = -lg a(x), а(х) — активность иона в анализируемом растворе. При ис­пользовании ионоселективных электродов концентрации (активности) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика. Стеклянные ионоселективные электроды широко используют для определения катионов щелочных металлов в различных биологических жидкос­тях: крови, плазме, сыворотке крови. Фторидный элект­род с твердой мембраной из малорастворимого вещества используется для определения фторид-ионов в питьевой воде, различных биологических средах, при контроле за загрязнением в окружающей среде.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинст­вами. В процессе измерений состав анализируемого рас­твора не меняется. При этом не требуется предваритель­ное отделение определяемого вещества.

Кроме прямой потенциометрии используется потенциометрическое титрование, когда для определения эквива­лентной точки применение обычных индикаторов затруд­нено. В основе потенциометрического титрования, лежат те же реакции, что и в классических методах: кислотнооснов­ные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования. Точку эквивалентности определяют по резкому скачку потенциала индикаторного электрода.

**Билет №21**

**1.** Метод комплексонометрического титрования (комплексонометрия) основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами – комплексонами, в частности, аминополикарбоновыми кислотами и их солями. Комплексоны образуют с ионами металлов прочные комплексы состава 1:1 (комплексонаты), что исключает ступенчатое комплексообразование и упрощает анализ и сопутствующие ему расчеты. Метод комплексонометрического титрования обладает высокой чувствительностью (до 10-3 моль/л) и точностью (погрешность 0,1-0,3%), быстр и прост в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селективность), что обеспечило его широкое применение в практике химического анализа.

В фармации комплексонометрическое титрование используют для количественного определения препаратов кальция (хлорид, глюконат, лактат и др.), цинка (оксид и сульфат, цинк-инсулин), железа (глицерофосфат, лактат, сахарат, аскорбинат, сульфат и др.), кобальта (цианкобламин, коамид, ферковен), препаратов, содержащих соли магния, висмута, ртути, свинца и других металлов Широко применяют комплексонометрию при анализе воды, в частности, при определении её жесткости, обусловленную присутствием солей кальция и магния. При анализе различных минералов и растительного сырья метод комплексонометрического титрования позволяет проводить определение разных элементов при их совместном присутствии. Большое значение комплексонометрия имеет при анализе промышленных отходов и сточных вод, а также при определении экологической чистоты природных объектов. Косвенной комплексонометрией методами обратного и заместительного титрования можно определять анионы (сульфаты, фосфаты, арсенаты, оксалаты и др.), образующие малорастворимые соединения с катионами, титруемыми комплексонами.

**2. Газовая хроматография.** Принцип метода. Теоретические основы метода. Определяемые вещества. Основные аналитические характеристики. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография.  Аппаратура для газовой хроматографии. Хроматографические колонки, термостаты, детекторы. Классификация детекторов и их важнейшие характеристики (линейность, чувствительность, отношение сигнал/шум, предел обнаружения). Программирование температуры.  Газы-носители, адсорбенты и неподвижные фазы и требования к ним. Модифицирование носителей. Реакционная газовая хроматография. Высокоэффективная капиллярная хроматография. Примеры применения.  Качественный газо-хроматографический анализ. Идентификация веществ на основе величины удерживания. Метод тестеров. Индексы удерживания Ковача. Источники погрешностей при их определении. Методика количественной газовой хроматографии. Хромато-масс-спектрометрия. Области применения.

**Жидкостная хроматография**  Принцип метода. Определяемые вещества. Аналитические характеристики современной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аппаратура для жидкостной хроматографии. Жидкостные хроматографы (колоночные, капиллярные). Насосы. Вводы проб. Колонки. Детекторы и их выбор. Подготовка пробы.

**Ионообменная хроматография.** Сущность метода. Основные представления о механизме ионного обмена. Ионообменное равновесие. Константа равновесия, селективность, фактор разделения. Ряды селективности. Кинетика ионного обмена. Ионный обмен в неводных и смешанных средах.  Неорганические и органическ ие ио нообменники, их классификация. Комплексообразующие сорбенты. Физико-химические свойства ионообменников (обменная емкость, набухание, термическая и радиационная устойчивость). Синтез ионообменников.  Ионный обмен в колонках. Применение в анализе. Определение общей солевой концентрации, концентрирование примесей из разбавленных растворов. Разделение элементов с близкими химическими свойствами и аминокислот.

**Ионная хроматография.** Основы ионной хроматографии (ИХ). Сорбенты, требования к ним. Синтез сорбентов. Выбор сорбентов, размер частиц, матрица, функциональные группы. Время удерживан ия ио на, его связь с коэффициентом селективности, обменной емкостью, объемом сорбента. Элюенты. Состав и элюирующая способность. Влияние рН и концентрации элюента на удерживан ие ио нов. Аппаратура для ИХ, способы детектирования. Двухколоночная и одноколоночная ионная хроматография. Условия определения анионов и катионов. Примеры применения ИХ в анализе смесей неорганических и органических анионов и катионов.

**Билет №22**

**1.** Карбонатную жёсткость воды можно устранить простым кипячением. Энергетику полезно знать карбонатную жесткость воды в своих котлах. Это важный химический показатель, который часто используется в научной литературе, касающейся условий содержания и сервиса котельного оборудования. Важно учитывать показатель жёсткости воды и при производстве многих котельных установок. [Умягчители воды для котлов и теплообменников](http://generation-ufa.ru/index.html), как в прочем и классический метод определения карбонатной жесткости воды путем исследования пробы воды, измеряют вовсе не жесткость воды как таковую, а щелочность. Карбонаты кальция и магния могли оказаться в воде не только при кипячении или водоподготовки воды, поэтому судить о наличии солей жёсткости в воде по их цвету можно далеко не всегда.

**2.**  По механизму разделения газожидкостная хроматография относится к распределительной хроматографии (см. [хроматография](http://www.mining-enc.ru/x/xromatografiya/)). По форме проведения процесса газожидкостной хроматографии подразделяют на колоночную и капиллярную. В колоночной газожидкостной хроматографии слой нелетучей в условиях эксперимента жидкости (трикрезилфосфат, сорбитол, полиэтиленгликоль и др.) наносят на поверхность зёрен носителя (хромосорб, тефлон, кизельгур и др.), которым затем наполняют колонку. В капиллярной газожидкостной хроматографии жидкую фазу наносят непосредственно на стенки капилляров. Для анализа сложных смесей наиболее широкое распространение получили элюентный и вытеснительный способы (см.[газоадсорбционная хроматография](http://www.mining-enc.ru/g/gazoadsorbcionnaya-xromatografiya/)). Чувствительность газожидкостной хроматографии зависит от используемой аппаратуры, условий проведения анализа и составляет обычно 10-4-10-8%. Относительная ошибка определений колеблется от 2 до 5%.

Газожидкостную хроматографию широко применяют для анализа газов, жидкостей и твёрдых веществ. При анализе нелетучих веществ определяемые компоненты предварительно с помощью химических реакций переводят в летучие соединения (т.н. реакционная хроматография). Например, Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni в [горных породах](http://www.mining-enc.ru/g/gornye-porody/) определяют в виде их хелатов; S, Se, Te, As и Bi в природных и [сточных водах](http://www.mining-enc.ru/s/stochnye-vody/) — после переведения их соединений в летучие гидриды.

**Билет №23**

**1.** Метод основан на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Определение проводят титрованием пробы трилоном Б при рН 10 в присутствии индикатора (ГОСТ 4151 — 72). Если в воду, содержащую ионы кальция и магния, внести индикатор, дающий окрашенное соединение с этими ионами, то при прибавлении трилона Б (двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты) произойдет изменение окраски в точке эквивалентности, т. е. когда трилон Б свяжет ионы кальция и магния в прочный комплекс. По количеству прибавленного раствора трилона Б определяют общую жесткость исследуемой воды. Вода является универсальным растворителем на планете Земля. Как в загородных домах, так и в городе в квартирах с централизованным водопроводом существует проблема жесткой воды. Жесткость воды зависит от наличия в ней солей кальция и магния. Жесткость воды является характеристикой конкретного источника водоснабжения и не изменяется в процессе подготовки питьевой воды к централизованному водоснабжению

**2.** В ионообменной хроматографии разделение компонентов смеси достигается за счет обратимого взаимодействия ионизирующихся веществ с ионными группами сорбента. Сохранение электронейтральности сорбента обеспечивается наличием способных к ионному обмену противоионов, расположенных в непосредственной близости к поверхности. Ион введенного образца, взаимодействуя с фиксированным зарядом сорбента, обменивается с противоионом. вещества, имеющие разное сродство к фиксированным зарядам, разделяются на анионитах или на катеонитах. Аниониты имеют на поверхности положительно заряженные группы и сорбируют из подвижной фазы анионы. Катиониты соответственно содержат группы с отрицательным зарядом, взаимодействующие с катионами. Амфотерные (биполярные) иониты содержат в своей матрице и катионные и анионные обмениваемые группы. Эти иониты способны образовывать внутренние соли, которые диссоциируют в контакте с электролитами и связывают оба их компонента. Амфотерные иониты легко регенерируются водой.

В качестве ПФ в ионообменной хроматографии используют ионные растворы (водные растворы солей, кислот и оснований), т.е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости и способность ионизировать соединения. Обычно работают с буферными растворами, поддерживающими определенные значения рН.

При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступать во взаимодействие с противоположно заряженными группами сорбента. Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для разделения любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы.

Ионообменная хроматография целесообразна при разделении высокополярных веществ, которые без перевода в производные не могут быть проанализированы методом ГЖХ. К таким соединениям относятся аминокислоты, пептиды, гетероциклические основания, углеводы.

Механизм анионного обмена можно представить в виде уравнения:

X- + R+Y- ↔ Y- + R+X-

Аналогично уравнение для катионного обмена:

Х+ + R-Y+ ↔ Y+ + R-X+

В первом случае ион образца X- конкурирует с ионом подвижной фазы Y- за ионные центры R+ ионообменника, а во втором в конкуренцию с ионами подвижной фазы Y+ за ионные центры R- вступают катионы образца Х+.

Естественно, что ионы анализируемой пробы, слабо взаимодействующие с ионообменником, при этой конкуренции будут слабо удерживаться в колонке и первыми вымываться из нее и, наоборот, наиболее сильно удерживаемые ионы будут элюированы из колонки последними. Кроме ионных-ионных взаимодействий на поверхности сорбента возникают вторичные взаимодействия неионной природы за счет адсорбции или водородных связей сорбата с неионной частью матрицы или за счет ограниченной растворимости образца в подвижной фазе. Трудно добиться условий, при которых удерживание осуществляется только по ионообменному механизму. Поэтому при прогнозировании удерживания необходимо исходить не только из теоретических закономерностей ионообменной хроматографии, но и из эмпирических наблюдений. Разделение конкретных веществ зависит в первую очередь от выбора наиболее подходящего сорбента и подвижной фазы. В качестве неподвижных фаз в ионообменной хроматографии применяют ионообменные смолы и силикагели с привитыми ионогенными группами.

**Билет №24**

**1.**  Молекулярный абсорбционный анализ. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии) в аналитической химии и его место среди других спектральных методов. Современные тенденции развития метода . Преимущества метода : простота, высокая воспроизводимость, возможность автоматизации. Поглощающие системы, используемые в количественном анализе, основанном на методе абсорбционной спектроскопии, и характер их спектров. Влияние различных факторов (поле лиганда, свойства растворителя) на вид спект-ров поглощения. Гауссовы составляющие сложного спектра.

Получение окрашенных соединений, используемых в количественном спектрофотометрическом анализе . Получение окрашенных соединений и этапы исследования реакций, используемых в спектрофотометрическом методе анализа (изучение спектральных свойств иона-комплексообразователя, реагента, комплексного соединения). Пути снижения минимально определяемых концентраций и оценка чувствительности спектрофотометрических методов на основе методов математической статистики. Устранение влияния сопутствующих компонентов. Выбор раствора сравнения при измерении поглощения исследуемых систем.

     Методы количественного спектрофотометрического анализа . Основные этапы спектрофотометрического анализа. Классификация методов и способы определения концентраций. Варианты измерения величины оптической плотности и процента пропускания. Дифференциальный метод определения больших количеств веществ. Метод спект-рофотометрического титрования.

     Спектрофотометрические методы анализа многокомпонентных систем без предварительного разделения компонентов. Экстракционно-спектрофотометрический метод.

     Применение спектрофотометрического метода для изучения химических равновесий в растворах . Теоретические основы использования спектрофотометрического метода для изучения реакций комплексообразования. Различные спектрофотометрические методы определения констант диссоциации реагентов, состава и констант устойчивости комплексных соединений.

     Электрохимические методы анализа. Электрохимические методы анализа, их краткая характеристика. Роль этих методов в аналитической химии и решении задач контроля и охраны окружающей среды. Общность теоретических основ и взаимосвязь электрохимических методов анализа, основанных на процессе электролиза. Общая классификация и основные принципы электрохимических методов анализа. Их преимущества и ограничения. Точность, правильность, чувствительность и селективность методов.

     Современные направления развития электрохимических методов исследования и анализа, автоматизация, применение ЭВМ.

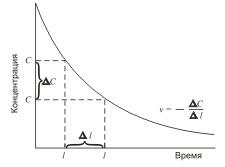
**2.**Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется химической кинетикой.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции вещест­ве идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, и по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентраций всех остальных. Обычно концентра­цию выражают в моль/л, а время - в секундах или минутах. Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 1 моль/л, а через 4 с от начала реакции она стала 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна (1 - 0,6)/4 = 0,1 моль/(л∙с).

Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению

А + В = С + D               (I)

По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается . Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как концентрация вещества А в момент времени t1 измеряется вели­чиной с1, а в момент t2 - величиной c2, то за промежуток времени ∆t = t2 - t1изменение концентрации вещества составит ∆с = с2 - с1, откуда определится средняя скорость реакции ( http://www.himhelp.ru/pics/54_2102749050.gif ):

http://www.himhelp.ru/pics/55_93636033.gif

Знак минус ставится потому, что, несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности с2 - с1, скорость реакции может быть только положительной величиной. Можно также следить за изменением концентрации одного из продук­тов реакции - веществ С или D; она в ходе реакции будет возрастать, и потому в правой части уравнения нужно ставить знак плюс.

Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только  истинную скорость реакции v, т.е. скорость в данный момент времени.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации с, температуры t , присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления - для газовых реакций, от измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

**Влияние концентраций реагирующих веществ.** Чтобы осуществля­лось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (части­цы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной за­кон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

Cкорость  химической реакции  пропорциональна произведению  концентра­ций реагирующих веществ.

Для реакции ( I ) этот закон выразится уравнением

v = kcA cB ,       (1)

где сА  и сВ   - концентрации веществ А и В, моль/л;

k - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции. Основной закон химической кинетики часто называютзаконом действующих масс.

Из уравнения (1) нетрудно установить физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ сос­тавляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций.

Уравнение (1), связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением реакции. Если опытным путем определено кинетическое уравнение реакции, то с его помощью можно вычислять скорости при других концентрациях тех же реагирующих веществ.

**Влияние температуры.**

Зависимость скорости реакции от температу­ры определяется **правилом Вант-Гоффа**:

При повышении температуры на каждые 10о скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением

http://www.himhelp.ru/pics/56_44305660.gif

vt 2 = vt 1 γ  ,

где vt 1 , vt 2  -  скорости реакции  соответственно при  начальной  ( t1 ) и конечной ( t2 ) температурах, а γ - температурный коэффициент скоро­сти реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается ско­рость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10°.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реак­ции. Температура влияет на скорость химической реакции, увеличивая константу скорости.

**Билет №25**

**1.** Методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами, составляют обширную группу абсорбционных опти- ческих методов. При поглощении света атомы и молекулы анализируемых веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования поглощенной энергии различают: 1. Атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ. 2. Молекулярный абсорбционный анализ, т.е. анализ поглощения света молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрас- ной областях спектра (спетрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия). 3. Анализ поглощения и рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия). 4. Люминесцентный (флуорометрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества. Все эти методы иногда объединяют в одну группу спектрохимических или спектроскопических методов анализа, хотя они и имеют существенные различия. Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, и их обычно объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. [Объединенный](http://chem21.info/info/975231) [закон Бугера](http://chem21.info/info/18544) — Ламберта — Бера, который лежит в основе большинства [фотометрических методов анализа](http://chem21.info/info/8528), выражается уравнением

[Основной закон](http://chem21.info/info/20017) поглощения. При прохождении [потока излучения](http://chem21.info/info/117156) через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока / согласно [закону Бугера](http://chem21.info/info/18544) — Ламберта — Бера равна.

**2**. [Рациональное использование](http://chem21.info/info/884793) комплексообразования в [аналитической химии](http://chem21.info/info/5121) стало возможным с тех пор как было показано, что процесс этот обратимый и [подчиняется закону действия](http://chem21.info/info/1624408) масс. В дальнейшем были[определены константы](http://chem21.info/info/502539) диссоциации, или, как их обычно называют,[константы нестойкости](http://chem21.info/info/2532) многих [комплексных ионов](http://chem21.info/info/6776). Используя эти константы, можно путем подсчетов, аналогичных тем, которые были разобраны для [случая слабых](http://chem21.info/info/8788) кислот и оснований, установить[концентрации компонентов](http://chem21.info/info/26129) [диссоциации комплекса](http://chem21.info/info/18741) [найти пути](http://chem21.info/info/1356475) снижения или увеличения этих концентраций в той же мере, в какой это необходимо по [условиям анализа](http://chem21.info/info/40380) наконец, связать любое [равновесие комплексообразования](http://chem21.info/info/5559) с любым [другим равновесием](http://chem21.info/info/1555826), в [котором участвуют](http://chem21.info/info/1669654)[простые ионы](http://chem21.info/info/167928) или молекулы, [образующие комплексный](http://chem21.info/info/774997) ион. [Значения констант](http://chem21.info/info/264707) нестойкости (К) [ряда комплексных](http://chem21.info/info/136532) ионов и [показателей нестойкости](http://chem21.info/info/235310) (р/С = —приведены в табл. IV. Чем больше показатель и чем меньше [константа нестойкости комплексного соединения](http://chem21.info/info/291815), тем оно устойчивее, тем меньше частиц, его составляющих, находится в равновесном растворе.

**Билет №26**

**1.** Фотоэлектроколориметрические [методы анализа основаны](http://chem21.info/info/1694709) на[способности веществ](http://chem21.info/info/73322) избирательно [поглощать свет](http://chem21.info/info/679060). Это свойство лежит и в[основе конструкции](http://chem21.info/info/1829598) приборов — [фотоэлектрического колориметра](http://chem21.info/info/8504) и спектрофотометра.  [Наиболее распространенным](http://chem21.info/info/132897)фотоэлектроколориметром является прибор ФЭК-М, устройство которого основано на оптической компенсации. [Световые потоки](http://chem21.info/info/278777), проходящие через испытуемые и [контрольные растворы](http://chem21.info/info/10025), попадают на два фотоэлемента, по одному в каждом оптическом плече. Фотоэлементы превращают [световую энергию](http://chem21.info/info/593331) в электрическую. [Сила тока](http://chem21.info/info/134041), возникающая при этом, измеряется гальванометром. Фототоки уравниваются при [помощи оптических](http://chem21.info/info/1693768) клиньев и [щелевой диафрагмы](http://chem21.info/info/1525508), уменьшающей интенсивность одного из [световых пучков](http://chem21.info/info/360903). В момент равенства фототоков стрелка [регистрирующего гальванометра](http://chem21.info/info/1073341) находится на нуле и в это время производится отсчет[оптической плотности](http://chem21.info/info/3038) [испытуемого раствора](http://chem21.info/info/891193) по шкале диафрагмы.

**2.** Вода является практически незаменимым растворителем в экспериментальной и прикладной химии, поэтому необходимо изучение ее свойств. Остановимся на таких понятиях как ионное произведение воды и водородный показатель pH.

Ионное произведение воды. При определенных условиях, вода может вести себя как акцептор протонов (в присутствии кислоты) или как донор протонов (в присутствии основания). Интересной особенностью воды является то, что она может подвергаться процессу самодиссоциации (автоионизации), т.е. быть одновременно донором и акцептором протонов по отношению к самой себе. 2H2O ↔ H3O+ + OH—

Эта реакция – самопроизвольная диссоциация, осуществляется в небольшой степени. Ее можно упростить, если H3O+ заменить на H+

H2O ↔ H+ + OH—

Запишем выражение для константы равновесия, опираясь на [закон действия масс](http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/skorost-ximicheskoj-reakcii.html):

K = [H+]·[OH—]/[H2O]

[Концентрацию](http://zadachi-po-khimii.ru/category/obshaya-himiya/rastvory/sposoby-vyrazheniya-koncentracij-rastvorov) воды, принято исключать из данного выражения, вследствие ее практически постоянного значения в разбавленных растворах. Получаем новую константу равновесия KН2О, которая называется ионным произведением воды:

KН2О = [H+]·[OH—]

При температуре 25ºС KН2О = 1·10-14 и остается постоянным в водных растворах кислот, щелочей, солей или других соединений.

KН2О = [H+]·[OH—] = 1·10-14

При повышении температуры ионное произведение воды сильно возрастает.

Полученное выражение применимо не только к чистой воде, но и к [растворам](http://zadachi-po-khimii.ru/category/obshaya-himiya/rastvory).

Если осуществляется условие [H+] = [OH—], то раствор называется нейтральным, но обычно эти величины не совпадают, тогда при увеличении одного показателя, другой должен уменьшаться, так, чтобы их произведение оставалось постоянным (1·10-14)

Водородный показатель.

Кислотно – основные свойства растворов определяются величиной концентрации ионов водорода или гидроксила. Мы уже знаем, что ионное произведение воды при определенной температуре постоянно, а [H+] и [OH—] — переменные, то по их величинам можно говорить о кислотности или щелочности раствора. При нейтральном характере раствора, т.е. [H+] = [OH—], получаем следующее:

[H+] = [OH—] = (KН2О)1/2 = (1·10-14)1/2 = 10-7М

Увеличение или уменьшение концентраций иона водорода или гидроксид — иона меняет характер среды. Таким образом, в растворах с различным характером среды, при температуре 25ºС, выполняются следующие условия:

|  |  |
| --- | --- |
| Нейтральная среда | [H+] = [OH—] = 10-7М |
| Кислая среда | [H+] > [OH—], [H+] > 10-7М, [OH—] ˂ 10-7 М |
| Щелочная среда | [H+] ˂ [OH—], [H+] ˂ 10-7М, [OH—] > 10-7 М |

Следует помнить, что не зависимо от характера среды, в водных растворах всегда существуют оба иона.

Выражение характера среды данным способом информативно, но сопряжено с некоторыми трудностями в случае выражения небольших значений концентрации иона водорода. Более удобно пользоваться отрицательным логарифмом этой величины, называемой водородным показателем pH:

pH = -lg[H+] = lg (1/[H+])

Отметим, что изменению [H+] в 10 раз соответствует изменение pH всего на 1 единицу.

pOH = -lg[OH—] = lg (1/[OH—])

pH и pOH нейтрального раствора равен 7:

pH = -lg[H+] = -lg(1·10-7) = 7

|  |  |
| --- | --- |
| Нейтральная среда | pH = pOH = 7, pH + pOH = 14 |
| Кислая среда | pH ˂ pOH, pH ˂ 7, pH + pOH = 14 |
| Щелочная среда | pH > pOH, pH > 7, pH + pOH = 14 |

**Билет №27**

**1.** В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Пробу освещают потоком света с интенсивностью I0, а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения It или определяют интенсивность  излучения, рассеянного под определенным углом (например, I90 при 90о). С ростом числа частиц суспензии отношение It/I0 уменьшается, а отношения вида I90/I0 увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный свет на темном фоне.

Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света It, называют турбидиметрией, а метод с измерением под углом 90о (или каким-либо другим) – нефелометрией. При турбидиметрических измерениях величина, называемая мутностью, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглошения:

S = lg (I0/I) = k b N,

где S – мутность; k – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом мутности; b – длина пути; N – число рассеивающих частиц в единице объема.

            Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

            Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

I = KС I0,

где K- эмпирическая константа системы (угол, под которым проводят измерения); С – концентрация.

            Конструкции приборов для нефелометрических и люминесцентных измерений идентичны, поэтому любой флуориметр можно использовать в качестве нефелометра. Поскольку длина волны при рассеянии не изменяется, необходимость во втором монохроматоре или светофильтре отпадает, но если они имеются в приборе, то их следует настроить на длину волны падающего света. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

            Применение методов, основанных на измерении рассеяния света, достаточно ограничено, прежде всего потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора. Можно сказать, что и нефелометрия, и турбидиметрия могут быть полезными для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. Описаны методики определения аммиака иодидом ртути (реактив Несслера), фосфата в виде малорастворимого соединения с молибденом и стрихнином, сульфата бария с пределами обнаружения десятые-сотые доли микрограмма в миллилитре и др.

            Более интересно применение методов, основанных на рассеянии света, для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах.

            Еще одно направление практического использования таких методов – это применение лазеров для дистанционного определения частиц, содержащихся в воздушном пространстве.

**2.** Диспе́рсная систе́ма — это образования из двух или большего числа [фаз (тел)](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%84%D0%B0%D0%B7%D0%B0), которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мелко распределено во втором (дисперсионная среда). Если фаз несколько, их можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, сепарировать и т. д.).

Обычно дисперсные системы — это [коллоидные растворы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B8%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80), [золи](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%BE%D0%BB%D0%B8). К дисперсным системам относят также случай твёрдой дисперсной среды, в которой находится дисперсная фаза.

Классификация дисперсных систем. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в [агрегатном состоянии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B3%D1%80%D0%B5%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5) дисперсионной среды и дисперсной фазы. Сочетания трех видов агрегатного состояния позволяют выделить девять видов дисперсных систем. Для краткости записи их принято обозначать дробью, числитель которой указывает на дисперсную фазу, а знаменатель на дисперсионную среду, например для системы «газ в жидкости» принято обозначение Г/Ж.

| Обозначение | Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Название и пример |
| --- | --- | --- | --- |
| Г/Г | Газообразная | Газообразная | Не образуют дисперсные системы |
| Ж/Г | Жидкая | Газообразная | Аэрозоли: [туманы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D1%83%D0%BC%D0%B0%D0%BD), [облака](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B1%D0%BB%D0%B0%D0%BA%D0%B0) |
| Т/Г | Твёрдая | Газообразная | Аэрозоли (пыли, дымы), порошки |
| Г/Ж | Газообразная | Жидкая | Газовые эмульсии и [пены](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B5%D0%BD%D0%B0) |
| Ж/Ж | Жидкая | Жидкая | Эмульсии: [нефть](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D1%84%D1%82%D1%8C), [крем](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B5%D0%BC), [молоко](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BE) |
| Т/Ж | Твёрдая | Жидкая | Суспензии и золи: пульпа, [ил](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BB), [взвесь](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B7%D0%B2%D0%B5%D1%81%D1%8C), [паста](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B0) |
| Г/Т | Газообразная | Твёрдая | Пористые тела: [поролон](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BD), [пемза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B5%D0%BC%D0%B7%D0%B0) |
| Ж/Т | Жидкая | Твёрдая | [Капиллярные](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BF%D0%B8%D0%BB%D0%BB%D1%8F%D1%80) системы: жидкость в пористых телах, [грунт](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%80%D1%83%D0%BD%D1%82), [почва](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%87%D0%B2%D0%B0) |
| Т/Т | Твёрдая | Твёрдая | Твёрдые гетерогенные системы: [сплавы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B2), [бетон](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BD), [ситаллы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB" \o "Ситалл), [композиционные материалы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BE%D0%B7%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BB) |

По кинетическим свойствам дисперсной фазы дисперсные системы можно разделить на два класса:

* Свободнодисперсные системы, у которых дисперсная фаза подвижна;
* Связнодисперсные системы, дисперсионная среда которых твердая, а частицы их дисперсной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться.

В свою очередь эти системы классифицируются по степени [дисперсности](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%81%D0%BF%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C).

Системы с одинаковыми по размерам частицами дисперсной фазы называются монодисперсными, а с неодинаковыми по размеру частицами — полидисперсными. Как правило, окружающие нас реальные системы полидисперсны.

Примером сложной дисперсной системы может служить [молоко](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BE), основными составными частями которого (не считая [воды](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%B0)) являются [жир](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%96%D0%B8%D1%80), [казеин](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%B7%D0%B5%D0%B8%D0%BD) и [молочный сахар](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%BE%D0%B7%D0%B0). Жир находится в виде [эмульсии](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%81%D0%B8%D1%8F) и при стоянии молока постепенно поднимается кверху ([сливки](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BB%D0%B8%D0%B2%D0%BA%D0%B8)). Казеин содержится в виде [коллоидного раствора](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B8%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D1%8B) и самопроизвольно не выделяется, но легко может быть осаждён (в виде [творога](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B3)) при подкислении молока, наприм., уксусом. В естественных условиях выделение казеина происходит при[скисании молока](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BE#.D0.A1.D0.BA.D0.B8.D1.81.D0.B0.D0.BD.D0.B8.D0.B5_.28.D0.BC.D0.BE.D0.BB.D0.BE.D1.87.D0.BD.D0.BE.D0.BA.D0.B8.D1.81.D0.BB.D0.BE.D0.B5_.D0.B1.D1.80.D0.BE.D0.B6.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D0.B5.29.2C_.D1.81.D0.B2.D1.91.D1.80.D1.82.D1.8B.D0.B2.D0.B0.D0.BD.D0.B8.D0.B5). Наконец, [молочный сахар](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D1%87%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%81%D0%B0%D1%85%D0%B0%D1%80) находится в виде молекулярного [раствора](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80) и выделяется лишь при испарении воды.

**Билет №28**

**1.** [Молекулярный абсорбционный спектральный анализ](http://www.chem21.info/info/910479)(спектрофотометрия) в ультрафиолетовой и [видимой области](http://www.chem21.info/info/5193) спектра ( 185—760 нм)   
Фотометрический анализ - совокупность методов мол.-[абсорбционного спектрального анализа](http://www.chem21.info/info/910478), основанных на избират. поглощении электромагн. излучения в видимой, ИК и УФ [областях молекулами](http://www.chem21.info/info/379828) определяемого компонента или его соед. с подходящим реагентом. Концентрацию определяемого компонента устанавливают по[закону Бугера](http://www.chem21.info/info/7889) -Ламберта - Бера (см. [Абсорбционная спектроскопия](http://www.chem21.info/info/2908)). ФА включает [визуальную фотометрию](http://www.chem21.info/info/374876) (см. [Колориметрический анализ](http://www.chem21.info/info/14493)), спектрофотометрию и фотоколориметрию. Последняя отличается от спектрофотометрии тем, что [поглощение света](http://www.chem21.info/info/6122) измеряют гл. обр. в [видимой области спектра](http://www.chem21.info/info/382081), реже - в ближних УФ и ИК областях (т. е. в интервале [длин волн](http://www.chem21.info/info/2957) от 315 до 980 нм), а также тем, что для выделения нужного участка спектра (шириной 10-100 нм) используют не монохроматоры, а узкополосные светофильтры.

**2.** Буферные системы – совокупность нескольких веществ в растворе, сообщающих ему буферные свойства, т.е. способность противостоять изменению активной реакции среды (pH) при разбавлении, концентрировании раствора или при добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щёлочи.

Буферные системы широко распространены в природе: они находятся в водах мирового океана, почвенных водах и особенно в живых организмах, где выступают в качестве регуляторов, поддерживающих активную реакцию среды на определённых условиях, необходимых для нормального протекания жизненных процессов. Буферные системы обеспечивают состояние кислотно-основного равновесия, соответствующего норме – протолитический гомеостаз. Смещение протолитического равновесия в кислую область вызывает ацидоз, в щелочную – алкалоз. Постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих биообъектов. Буферные системы проявляют свои буферные свойства в некотором диапазоне значений pH (≈2 единицы) – называемом зона буферного действия.

**Билет №29**

**1.** Классификация электрохимических методов анализа. Электрохимические методы анализа классифицируют по-разному.Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

а) Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала.

Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся потенциометрические методы. Электродвижущая сила - ЭДС - и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

б) Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала. К таким методам относятся:

кондуктометрический анализ - основан на измерении электрической проводимости растворов как\* функции их концентрации;

вольтамперометрический анализ - основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;

кулонометрический анализ - основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;

электрогравиметрический анализ - основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

Классификация по способу применения электрохимических методов. Различают прямые и косвенные методы.

а) Прямые методы. Измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

б) Косвенные методы - это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

В соответствии с данной классификацией различают, например, прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

**2.** Слабые электролиты — химические соединения, [молекулы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D0%B0) которых даже в сильно [разбавленных растворах](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A0%D0%B0%D0%B7%D0%B1%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%80%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D1%8B&action=edit&redlink=1) незначительно диссоциированны на [ионы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD), которые находятся в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами. К слабым электролитам относится большинство органических кислот и многие органические основания в водных и неводных растворах.

Слабыми электролитами являются:

* почти все органические кислоты и вода;
* некоторые неорганические кислоты: HF, HClO, HClO2, HNO2, HCN, H2S, HBrO, H2CO3, H2SiO3, H2SO3 и др.;
* некоторые малорастворимые гидроксиды металлов: Fe(OH)3, Zn(OH)2 и др.

Классическая теория электролитической диссоциации была создана [С. Аррениусом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%80%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%83%D1%81,_%D0%A1%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B5_%D0%90%D0%B2%D0%B3%D1%83%D1%81%D1%82) и [В. Оствальдом](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%B4,_%D0%92%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%B3%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BC_%D0%A4%D1%80%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B8%D1%85) в [1887 году](https://ru.wikipedia.org/wiki/1887_%D0%B3%D0%BE%D0%B4). Аррениус придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействие электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы. Русские химики  [И. А. Каблуков](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%B1%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%BE%D0%B2,_%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD_%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B5%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87) и [В. А. Кистяковский](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D1%81%D1%82%D1%8F%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9,_%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%80_%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87)применили для объяснения электролитической диссоциации химическую теорию растворов [Д. И. Менделеева](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B5%D0%B2,_%D0%94%D0%BC%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9_%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87) и доказали, что при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

Классическая теория электролитической диссоциации основана на предположении о неполной диссоциации растворённого вещества, характеризуемой [степенью диссоциации](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D1%8C_%D0%B4%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%BE%D1%86%D0%B8%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8) α, то есть долей распавшихся молекул [электролита](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%82). Динамическое равновесие между недиссоциированными [молекулами](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D0%B0) и ионами описывается [законом действующих масс](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%B0%D0%BA%D0%BE%D0%BD_%D0%B4%D0%B5%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D1%83%D1%8E%D1%89%D0%B8%D1%85_%D0%BC%D0%B0%D1%81%D1%81) . Например, электролитическая диссоциация бинарного электролита KA выражается уравнением типа:

\mbox{KA} \rightleftarrows \mbox{K}^{+} + \mbox{A}^{-}

Константа диссоциации K_{d} определяется [активностями](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)) [катионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BE%D0%BD) a_{K^{+}}, [анионов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B8%D0%BE%D0%BD) a_{A^{-}} и недиссоциированных молекул ~a_{KA} следующим образом:

 K_{d} = \frac {a_{K^{+}} \cdot a_{A^{-}}} {a_{KA}}

Значение Kd зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от температуры и может быть определено несколькими экспериментальными методами. Степень диссоциации (α) может быть рассчитана при любой концентрации электролита с помощью соотношения:

K_{d} = \frac{\alpha^{2}}{1-\alpha}f^{\pm},

где f^{\pm} — средний коэффициент активности электролита.

**Билет №30**

1. Качественный элементный анализ органических соединений.

1.[Определение углерода пробой](http://chem21.info/info/1740324) на обугливание. При [анализе органических веществ](http://chem21.info/info/173060) аналитик решает ряд задач, во многом сходных с [задачами качественного](http://chem21.info/info/24848) и [количественного анализа неорганических](http://chem21.info/info/1697094) веществ. Одна из [первых задач](http://chem21.info/info/1492990), возникающих при анализе[нового органического соединения](http://chem21.info/info/1823754),— [определение элементов](http://chem21.info/info/17891), входящих в его состав. Ответ на этот вопрос дают методы [качественного элементного анализа органических веществ](http://chem21.info/info/1495637). Однако этих сведений недостаточно, чтобы[сделать вывод](http://chem21.info/info/1670910) о строении исследуемого [органического вещества](http://chem21.info/info/11708), поскольку в состав почти всех [органических веществ](http://chem21.info/info/11708) входит небольшое [число элементов](http://chem21.info/info/2603) — углерод, водород, кислород, азот, сера, галогены и некоторые другие.

[Качественный элементный анализ](http://chem21.info/info/161598) позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы [органического вещества количественный элементный анализ](http://chem21.info/info/1558016) устанавливает [элементный состав соединения](http://chem21.info/info/522760) и простейшую формулу. [После очистки](http://chem21.info/info/146791) и [выделения органических веществ](http://chem21.info/info/684611) приступают к их анализу. [Элементный анализ органических соединений](http://chem21.info/info/1802838) включает качественный и количественный анализы.

**2.** Коллоидные системы, коллоиды  — [дисперсные](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%81%D0%BF%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%B8%D1%8F_(%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F)) системы, промежуточные между истинными [растворами](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80) игрубодисперсными системами — [взвесями](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B7%D0%B2%D0%B5%D1%81%D1%8C), в которых дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 100 [нм](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80" \o "Нанометр), распределены в дисперсионной среде, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию. В свободнодисперсныхколлоидных системах ([дымы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8B%D0%BC), [золи](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%BE%D0%BB%D0%B8)) частицы не выпадают в осадок.

* Коллоидные частицы не препятствуют прохождению света.
* В прозрачных коллоидах наблюдается рассеивание светового луча ([эффект Тиндаля](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82_%D0%A2%D0%B8%D0%BD%D0%B4%D0%B0%D0%BB%D1%8F)).
* Дисперсные частицы не выпадают в осадок — [Броуновское движение](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%80%D0%BE%D1%83%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D0%B4%D0%B2%D0%B8%D0%B6%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5) поддерживает их во взвешенном состоянии, но в отличие от броуновского движения частиц, дисперсные частицы в коллоидных растворах не могут встретиться, что обусловлено одинаковым зарядом частиц.

**Задачи к билетам:**

1. Рассчитайте ионную силу 0,1 М рас­твора гидроксида натрия.

2. . Рассчитайте ионную силу 0,001 моль/л раствора хлорида натрия.

3. Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях:

4. Из навески глины 0,5340 г. после соответствующей обработки получено 0,2345 г CaO. Рассчитать массовую долю CaCO3 в глине.

5. При определении Fe в препарате сульфата железа (III) взвешивали BaSO4. Написать выражение для гравиметрического фактора.

6. Навеску алюминиевого сплава массой 0,14252 г растворили в колбе вместимостью 200 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия Al(C9H6ON)3,массой 0,2012 г. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

7. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,5000 г. получается 0,2738 г Mg2P2 O7.

8. Рассчитать массу навески апатито- нефелиновой руды, содержащей 30 % P2O5 необходимую для получения 0,9 г осадка.

9. Из навески каменного угля массой 2,6248 г. после соответствующей обработки получили 0,3248 г. BaSO4 . Вычислить массовую долю (%) серы в угле. Пересчитать массовую долю серы на сухое вещество, если содержание влаги составило 2,58%.

10. Какой объем раствора карбоната натрия (массовая доля 17,7% ρ=1,19г/см3) требуется для осаждения 0,2 г. кальция при полуторакратном избытке осадителя?

11. Какой объем 4% (по массе) раствора оксихинолина C9H7NO , плотностью 1 г/см3. Необходим для осаждения Al3+ из раствора, содержащего 100 мг (достаточен избыток осадителя в 10 %)

12. При определении оксидов щелочных металлов из образца силикатной породы массой 1,2505 г выделили смесь NaCl и КCl массой 0,1500 г. После многократной обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты Na2SO4 и К2SO4 массой 0,1800 г. Вычислить массовые доли (%) Na2O и К2O в силикатной породе.

13. Образец содержит 2% К2SO4 и 5% КNO3. Рассчитать массу навески образца, необходимую для получения 0,3 г KClO4.

14. Вычислить эмпирическую формулу фосфорита, если в результате анализа получили содержание: 54,58% СаО; 1,86% F; 3,44% Cl; 41,61% P2O5.

15. Вычислите рН раствора, состоящего из смеси гидроксида натрия, С(NaOH) = 0,025 моль/дм3, и гидроксида калия, С (КОН) = 0,075 моль/дм3.

16. Вычислите произведение растворимости гидроксида магния в воде, если растворимость его в 1 дм3 равна 0,020 г.

17. Вычислите растворимость PbCl2 в г/дм3 в воде, если ПР(РbCl2) = 2,4⋅ 10-4.

18. Сколько граммов “х.ч.” карбоната натрия необходимо взять для приготовления 2 дм3 раствора

19. Какую навеску сульфата титана (III), необходимо взять для приготовления 1 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,02 моль/дм3?

20. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей, равной 75%, и плотностью, равной 1,67 г/см3, необходимо взять для приготовления 5 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм3?

21. Рассчитайте степень ионизации уксусной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

22. Рассчитайте степень ионизации ортофосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

23. Рассчитайте степень ионизации аммиака в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

24. Рассчитайте степень ионизации этиламина в водном растворе с концентрацией 0,150 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

25. Рассчитайте степень ионизации ионов аммония в водном растворе хлорида аммония с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

26. Рассчитайте степень ионизации сульфид-ионов в водном растворе сульфида натрия с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

27. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием 20,0 мл 0,100 моль/л уксусной кислоты и 30,0 мл 0,100 моль/л ацетата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

28. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0,100 моль/л метиламина и 0,200 моль/л хлорида метиламмония. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

29. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,200 моль/л гидрофосфата натрия и 0,300 моль/л ортофосфата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

30. Вычислить ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 14,2 г. Na2SO4 и 7,45 г. KCl.

**Решение задач:**

1. Рассчитайте ионную силу 0,1 М рас­твора гидроксида натрия.

Решение: Рассчитаем ионную силу раствора:

 I_c = \begin{matrix}\frac{1}{2}\end{matrix}\sum_{{\rm i}=1}^{n} c_{\rm i}z_{\rm i}^{2} 

μ=1/2(CNa+z2Na+ + COH-z2OH-) = 1/2(0,1∙12+0,1∙12) = 0,1;

2. . Рассчитайте ионную силу 0,001 моль/л раствора хлорида натрия.

I(NaCl) = 0,5(z²(Na+)•c(Na+) + z²(Cl−)•c(Cl−)) = 0,5(1²•c(NaCl) + (-1)²•c(NaCl)) = c(NaCl)

И ионная сила соответственно будет равна концентрации раствора:

I = 0.5(1²•0,001 моль/л + (-1)²•0,001 моль/л) = 0.5(0,001 моль/л + 0,001 моль/л) = 0,001 моль/л

3. Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях:

а) 

б) 

в) 

4. Из навески глины 0,5340 г. после соответствующей обработки получено 0,2345 г CaO. Рассчитать массовую долю CaCO3 в глине.

Решение

Найдем аналитический фактор



Зная аналитический фактор, можем найти % содержание









5. При определении Fe в препарате сульфата железа (III) взвешивали BaSO4. Написать выражение для гравиметрического фактора.

Решение

Между Fe и BaSO4 существует стехиометрическое соотношение

2M(Fe)  1MFe2(SO4)3 3M(SO42-)3M(BaSO4)



6. Навеску алюминиевого сплава массой 0,14252 г растворили в колбе вместимостью 200 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия Al(C9H6ON)3,массой 0,2012 г. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

Решение

Найдем аналитический фактор



Преобразуя несколько формул, найдем % содержание алюминия в сплаве





Тогда



7. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,5000 г. получается 0,2738 г Mg2P2 O7.

Решение:

Кристаллогидрат магния:

Определяемое вещество 

Гравиметрическая форма 

Считаем фактор пересчета





Здесь навеска – это q. Значит



2M() = 

M()=

Число молекул в кристаллогидрате находим



Значит соль 

8. Рассчитать массу навески апатито- нефелиновой руды, содержащей 30 % P2O5 необходимую для получения 0,9 г осадка.

Решение:

Определяемое вещество 

Гравиметрическая форма 

Рассчитаем фактор пересчета











9. Из навески каменного угля массой 2,6248 г. после соответствующей обработки получили 0,3248 г. BaSO4 . Вычислить массовую долю (%) серы в угле. Пересчитать массовую долю серы на сухое вещество, если содержание влаги составило 2,58%.

Решение:





Считаем:



Тогда:



Массовая доля (%) серы в сухом веществе

,

где b – содержание влаги в %.



10. Какой объем раствора карбоната натрия (массовая доля 17,7% ρ=1,19г/см3) требуется для осаждения 0,2 г. кальция при полуторакратном избытке осадителя?

Решение:



,

где 105,988 - молекулярный вес  ;

40,08 - молекулярный вес кальция.

11. Какой объем 4% (по массе) раствора оксихинолина C9H7NO , плотностью 1 г/см3. Необходим для осаждения Al3+ из раствора, содержащего 100 мг (достаточен избыток осадителя в 10 %)



Решение



мл

 X=0,638

 мл

12. При определении оксидов щелочных металлов из образца силикатной породы массой 1,2505 г выделили смесь NaCl и КCl массой 0,1500 г. После многократной обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты Na2SO4 и К2SO4 массой 0,1800 г. Вычислить массовые доли (%) Na2O и К2O в силикатной породе.

Решение:

ωх – массовая доля Na2O в образце

ωу – массовая доля К2O

I уравнение:



II уравнение:



Подставляем числовые значения в I уравнение:



во II уравнение:



Решаем систему уравнений и находим

ω= ωх = 4,28 %

ω= ωу = 2,48 %



13. Образец содержит 2% К2SO4 и 5% КNO3. Рассчитать массу навески образца, необходимую для получения 0,3 г KClO4.

Решение:

Содержание в виде доли 

К2SO4 = 0,02 КNO3 = 0,05

Масса навески mобр.



Подставим числовые значения, получаем

mобр =ассчитатРасчитать



Отсюда mобр = 2,992 = 3,0 г

14. Вычислить эмпирическую формулу фосфорита, если в результате анализа получили содержание: 54,58% СаО; 1,86% F; 3,44% Cl; 41,61% P2O5.

Решение:

Находим молярное соотношение (%) компонентов:

СаО : F : Cl : P2O5 = 

= 

Наименьшее число 0,09703 принимаем за единицу и выражаем полученное соотношение целыми числами, учитывая, что n (Ca) = n(CaO)

n(PO4)3- = n(1/2 P2O5) :Ca : F : Cl : PO = 10 : 1 : 1 : 6

Эмпирическая формула фосфорита

Са10(РО4)6 ClF или 3Са3(РО4)2 · Са · Cl · F

15. Вычислите рН раствора, состоящего из смеси гидроксида натрия, С(NaOH) = 0,025 моль/дм3, и гидроксида калия, С (КОН) = 0,075 моль/дм3.

Решение. Гидроксид натрия и гидроксид калия относятся к сильным основаниям (щелочам), поэтому прежде, чем вычислять значение рН по формуле (6), необходимо суммировать концентрации щелочей.

1. С(NaOH) + C(KOH) = 0,025 + 0,075 = 0,1 моль/дм3;
2. pOH = - lg0,1 = 1, pH = 14 – 1 = 13.

16. Вычислите произведение растворимости гидроксида магния в воде, если растворимость его в 1 дм3 равна 0,020 г.

Решение:

1. Записываем выражение произведения растворимости Mg(OH)2

ПР(Mg(OH)2) = [Mg2+] ⋅ [OH-]2

2.Рассчитываем молярные концентрации ионов магния и гидроксид-ионов, исходя из растворимости Mg(OH)2

моль/дм3

При растворении Mg(OH)2  Mg2+ + 2OH- из одной молекулы образуется один ион магния и два гидроксид-иона, следовательно, их концентрации равны:

[Mg2+] = [Mg(OH)2] = 2,06 ⋅ 10-4 моль/дм3;

[OH-] = 2 [Mg(OH)2] = 2 ⋅ 2,06 ⋅ 10-4 =4,12 ⋅ 10-4 моль/дм3.

Рассчитываем значение произведения растворимости:

ПР(Mg(OH)2) = [Mg2+] [OH-]2  = 2,06 ⋅ 10-4 (4,12 ⋅ 10-4)2 = 35 ⋅ 10-12 = 3,5⋅ 10-11

17. Вычислите растворимость PbCl2 в г/дм3 в воде, если ПР(РbCl2) = 2,4⋅ 10-4.

Решение.:

1. Записываем процесс растворения малорастворимого электролита:

PbCl2  Pb2+ + 2Cl –

2. Молярные концентрации соли и ионов обозначаем через х

[PbCl] = x; [Pb2+] = x; [Cl -] = 2x; x=P.

3.Подставляем молярные концентрации ионов в уравнение произведения растворимости:



M(PbCl2) = 278,13 г/моль; отсюда его растворимость (Р) равна:

P(PbCl2) = 3,9 ⋅ 10-2 ⋅ 278,13 = 10,86 г/дм3.

18. Сколько граммов “х.ч.” карбоната натрия необходимо взять для приготовления 2 дм3 раствора;

1. с титром, равным 0,010000 г/см3;
2. с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,0500 моль/дм3

Решение:

1. Исходя из способа выражения состава раствора подбираем расчетную формулу. Подходит формула 43.

M(Na2CO3) = T(Na2CO3)⋅VMK = 0,010000⋅2000 = 20,00 г.

1. Сначала определяем молярную массу эквивалента Na2CO3.  Эта соль в растворах вступает в реакции обменного типа, поэтому для нее Z\* = 2. Следовательно:



Массу, которую необходимо взять для приготовления раствора, рассчитывают по формуле.



Отсюда, m(Na2CO3) = 0,0500⋅53⋅2 = 5,3000 г.

19. Какую навеску сульфата титана (III), необходимо взять для приготовления 1 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,02 моль/дм3?

*Решение.* Ti2(SO4)3 является рабочим раствором в титанометрии – одном из методов редоксиметрии. Реагируя с окислителями, 2 иона Ti3+ , находящиеся в молекуле сульфата Ti(III), меняют степень окисления:

2 Ti3+ - 2 *е* 2 Ti4+

Следовательно, 

 Т.к. концентрация дана с точностью до второго знака после запятой, результат можно округлить до сотого знака.

20. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей, равной 75%, и плотностью, равной 1,67 г/см3, необходимо взять для приготовления 5 дм3 раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм3?

Решение

1. Записываем данные задачи в два столбца:

Данные о концентрированном Данные о разбавленном

растворе растворе

2) Рассчитываем массу серной кислоты, находящуюся в растворе, по данным для разбавленного раствора, т.к. для него достаточно сведений в условии задачи, используя уравнение (41)

3) Рассчитываем объем концентрированного раствора серной кислоты, используя вычисленное значения массы серной кислоты (уравнение 34).



21. Рассчитайте степень ионизации уксусной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Решение:

1. Записываем уравнение ионизации уксусной кислоты в водном растворе и выражение ее константы кислотности:

CН3СООН(а) + Н2О ⇄ Н3О+ + СН3СОО-(b)

Сa(1 – αa) Сaαa Сaαa



2. Оцениваем величину степени ионизации CН3СООН:

Так как = 5,71·103 > 400, то αа < 5%, следовательно, 1 – αa ≈ 1 и 

3. Рассчитываем степень ионизации и равновесную концентрацию ионов оксония в растворе:

= 1,32·10-2 или 1,32%

[H3O+] = Caαa = 0,100·1,32·10-2 = 1,32·10-3 моль/л

4. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg *a*(H3O+) = – lg [H3O+] = – lg 1,32·10-3 = 2,88

Ответ: αа = 1,32%, рН = 2,88

22. Рассчитайте степень ионизации ортофосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Ca = С(H3PO4) = 0,100 моль/л

Ka1 = Ka(H3PO4) = 7,08·10-3

Ka2 = Ka(H2PO4–) = 6,17·10-8

Ka3 = Ka(HPO42–) = 4,68·10-13 (табл.4 Приложения)

Найти: αa; pH

Решение:

Так как в случае ортофосфорной кислоты Ka1 >> Ka2, то рН ее раствора определяется ионизацией кислоты по первой ступени.

1. Записываем уравнение первой ступени ионизации ортофосфорной кислоты в водном растворе и выражение ее константы кислотности:

H3PO4 + H2O ⇄ H3O+ + H2PO4–

Сa(1 – αa) Сaαa Сaαa



2. Оцениваем величину степени ионизации H3PO4:

Так как  = 14,1 < 400, то αа > 5%, следовательно, 1 – αа ≠ 1 и 

3. Рассчитываем степень ионизации H3PO4 и равновесную концентрацию ионов оксония:

=

== 0,233 или 23,3%

[H3O+] = Caαа = 0,100·0,233 = 2,33·10-2 моль/л

4. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg *a*(H3O+) = – lg [H3O+] = – lg 2,33·10-2 = 1,63

Ответ: αа = 23,3%; рН = 1,63.

23. Рассчитайте степень ионизации аммиака в водном растворе с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Сb = С(NH3) = 0,100 моль/л

Kb = Kb(NH3) = 1,76·10-5

Haйти: αb; pH

Решение:

1. Записываем уравнение ионизации аммиака в водном растворе и выражение его константы основности:

NH3(b) + H2O ⇄ NH4+(a) + OH–

Сb(1 – αb) Сbαb Сbαb



2. Оцениваем величину степени ионизации NH3:

Так как  = 5,68·103 > 400, то αb < 5%, следовательно, 1 – αb ≈ 1 и

3. Рассчитываем αb и равновесную концентрацию ионов OH–:

= 1,33·10-2 или 1,33%

[OH–] = Cbαb = 0,100·1,33·10-2 = 1,33·10-3 моль/л

4. Вычисляем pOH и рН раствора:

рOН = – lg a(OH–) = – lg [OH–] = – lg 1,33·10-3 = 2,88

pH = 14,00 – pOH = 14,00 – 2,88 = 11,12

Ответ: αb = 1,33%; pH = 11,12.

24. Рассчитайте степень ионизации этиламина в водном растворе с концентрацией 0,150 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Cb = С(С2H5NH2) = 0,150 моль/л

Kb = Kb(С2H5NH2) = 4,68·10-4

Найти: αb; pH

Решение:

1. Записываем уравнение ионизации этиламина в водном растворе и выражение его константы основности:

С2H5NH2(b) + H2O ⇄ C2H5NH3+(a) + OH–

Сb(1 – αb) Сbαb Сbαb



2. Оцениваем величину степени ионизации С2H5NH2:

Так как  = 321 < 400, то αb > 5%, следовательно, 1 – αb ≠ 1 и 

3. Рассчитываем αb и равновесную концентрацию ионов OH–:

=

=0,0543 или 5,43%

[OH–] = Cbαb = 0,150·0,0543 = 8,14·10-3 моль/л

4. Вычисляем рОН и рН раствора:

рОН = – lg *a*(OН–) = – lg [OН–] = – lg 8,14·10-3 = 2,09

рН = 14,00 – рН = 14,00 – 2,09 = 11,91

Ответ: αb = 5,43%; pH = 11,91.

25. Рассчитайте степень ионизации ионов аммония в водном растворе хлорида аммония с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Сa = С(NH4Сl) = 0,100 моль/л

Kb = Kb(NH3) = 1,76·10-5

Найти: αa; pH

Решение:

В водном растворе хлорида аммония, диссоциирующего согласно уравнению NH4Cl → NH4+ + Cl–, присутствуют катионы NH4+ - остаток слабого основания NH3, и анионы Cl– - остаток сильной хлороводородной кислоты. Согласно протолитической теории, ионы аммония в водном растворе являются слабой кислотой.

1. Записываем уравнение ионизации иона аммония в водном растворе и выражение его константы кислотности:

NH4+(a) + H2O ⇄ NH3(b) + H3O+

Сa(1 – αa) Сaαa Сaαa



2. Рассчитываем константу кислотности иона аммония:

= 5,68·10-10

3. Оцениваем величину степени ионизации NН4+:

Так как  = 1,76·108 > 400, то αа < 5%, следовательно, 1 – αa ≈ 1 и 

4. Рассчитываем αa и равновесную концентрацию ионов оксония в растворе:

= 7,54·10-5 или 7,54·10-3 %

[H3O+] = Caαa = 0,100·7,54·10-5 = 7,54·10-6 моль/л

5. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg *a*(H3O+) = – lg [H3O+] = – lg 7,54·10-6 = 5,12

Ответ: pH = 5,12.

Пример 6. Рассчитайте степень ионизации ацетат-ионов в водном растворе ацетата натрия с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Сb = С(СH3СOONa) = 0,100 моль/л

Ka = Ka(СH3COOH) = 1,75·10-5

Решение: В водном растворе ацетата натрия, диссоциирующего согласно уравнению СH3СOONa → СH3СOO– + Na+, присутствуют катионы Na+ - остаток сильного основания NaOH, и анионы СH3СOO– - остаток слабой уксусной кислоты СH3СOOН. Согласно протолитической теории, ацетат-ионы в водном растворе являются слабым основанием.

1. Записываем уравнение ионизации ацетат-иона и выражение его константы основности:

CH3COO–(b) + HOH ⇄ CH3COOH(a) + OH–

Сb(1 – αb) Сbαb Сbαb



2. Рассчитываем константу основности ацетат-иона:

= 5,71·10-10

3. Оцениваем величину степени ионизации CH3COO–:

Так как  = 1,75·108 > 400, то αb < 5%, следовательно, 1 – αb ≈ 1 и 

4. Рассчитываем αb и равновесную концентрацию ионов OH–:

= 7,56·10-5 или 7,56∙10-3%

[OH–] = Cbαb = 0,100·7,56·10-5= 7,56·10-6 моль/л

5. Вычисляем рOН и рН раствора:

рOН = – lg *a*(OH–) = – lg [OH–] = – lg 7,56·10-6 = 5,12

рН = 14,00 – рОН = 14,00 – 5,12 = 8,88

Ответ: pH = 8,88.

26. Рассчитайте степень ионизации сульфид-ионов в водном растворе сульфида натрия с концентрацией 0,100 моль/л и рН данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Сb = С(Na2S) = 0,100 моль/л

Ka = Ka(HS–) = 1,3·10-13

Найти: αb; pH

Решение: В водном растворе сульфида натрия, диссоциирующего согласно уравнению Na2S → 2Na+ + S2–, присутствуют катионы Na+ - остаток сильного основания NaOH, и анионы S2–- остаток слабой сероводородной кислоты. Согласно протолитической теории, сульфид-ионы в водном растворе являются слабым основанием.

1. Записываем уравнение ионизации сульфид-иона и выражение его константы основности:

S2–(b) + H2O ⇄ HS–(a) + OH–

Сb(1 – αb) Сbαb Сbαb



2. Рассчитываем константу основности сульфид-иона:

= 7,7·10-2

3. Оцениваем величину степени ионизации S2–:

Так как  = 1,3 < 400, то αb > 5%, следовательно, 1 – αb ≠ 1 и 

4. Рассчитываем αb и равновесную концентрацию ионов OH–:

=

=0,573 или 57,3%

[OH–] = Cbαb = 0,100·0,573 = 5,73·10-2 моль/л

5. Вычисляем рОН и рН раствора:

рОН = – lg *a*(OН–) = – lg [OН–] = – lg 5,73·10-2 = 1,24

рН = 14,00 – рОН = 14,00 – 1,24 = 12,76

Ответ: pH = 12,76.

Пример 27. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием 20,0 мл 0,100 моль/л уксусной кислоты и 30,0 мл 0,100 моль/л ацетата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: С(СН3СOOH) = 0,100 моль/л; V(СН3СOOH) = 20,0 мл;

С(СH3СOONa) = 0,100 моль/л; V(СН3СOONa) = 30,0 мл;

Ka(СH3COOH) = 1,75·10-5

Найти: pH

Решение: Раствор, содержащий слабую уксусную кислоту СН3СООН и сопряженное основание СН3СОО– (ацетат-ион из ацетата натрия), является ацетатным буферным раствором.

1. Записываем уравнение протолитического равновесия в буферной системе:

СН3СООН(a) + H2O ⇄ H3O+ + СН3СОО–(b)

2. Рассчитываем молярные концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия в смеси:





3. Рассчитываем равновесную концентрацию ионов оксония:



4. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg a(H3O+) = – lg[H3O+] = – lg 1,17·10-5 = 4,93

Ответ: рН = 4,93.

Пример 28. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0,100 моль/л метиламина и 0,200 моль/л хлорида метиламмония. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: Cb = С(СH3NН2) = 0,100 моль/л

Ca =С(CH3NH3Cl) = 0,200 моль/л

Kb(СH3NH2) = 5,37·10-4

Найти: pH

Решение: Раствор, содержащий слабую кислоту – CH3NH3+ (ион метиламмония из хлорида метиламмония) и сопряженное основание метиламин CH3NH2, является метиламинным буферным раствором.

1. Записываем уравнение протолитического равновесия в буферной системе:

CH3NH3+(a) + H2O ⇄ H3O+ + CH3NH2(b)

2. Рассчитываем константу кислотности метиламмония:

= 1,86·10-10

3. Рассчитываем равновесную концентрацию ионов оксония:



4. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg a(H3O+) = – lg[H3O+] = – lg 3,72·10-10 = 9,43

Ответ: рН = 9,43.

Пример 29. Рассчитайте рН буферного раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,200 моль/л гидрофосфата натрия и 0,300 моль/л ортофосфата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Дано: С(Na2HPO4) = 0,200 моль/л;

С(Na3PO4) = 0,300 моль/л

V(Na2HPO4) = V(Na3PO4)

Ka(HPO42–) = Ka3(H3PO4)= 4,68·10-13

Найти: pH

Решение: Раствор, содержащий слабую кислоту – HPO42– (ион HPO42– из гидрофосфата натрия) и сопряженное основание PO43– (ион PO43– из ортофосфата натрия), является ортофосфатным буферным раствором. *Помните, что в паре кислота – сопряженное основание, кислотой является частица с большим числом атомов водорода.*

1. Записываем уравнение протолитического равновесия в буферной системе:

HPO42–(a) + H2O ⇄ H3O+ + PO43–(b)

2. Рассчитываем молярные концентрации гидрофосфата натрия и ортофосфата натрия в смеси:

Ca = C\*(Na2HPO4) =C(Na2HPO4) = 0,200= 0,100 моль/л

Cb = С\*(Na3PO4) =С(Na3PO4) = 0,300 = 0,150 моль/л

3. Рассчитываем равновесную концентрацию ионов оксония:

4. Вычисляем рН раствора:

рН = – lg a(H3O+) = – lg[H3O+] = – lg 3,12·10-13 = 12,51

Ответ: рН = 12,51.

30. Вычислить ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 14,2 г. Na2SO4 и 7,45 г. KCl.

Решение.

Ионная сила равна полусумме произведения концентраций ионов на квадраты их зарядов:

 I_c = \begin{matrix}\frac{1}{2}\end{matrix}\sum_{{\rm i}=1}^{n} c_{\rm i}z_{\rm i}^{2} 

Определим молярные концентрации.

См(Na2SO4) = 14,2/142 = 0,1 М.

См(KCl) = 7,45/74,5 = 0,1 M.

I = 0,5(2•0,1•12 + 1•0,1•22 + 1•0,1•12 + 1•0,1•12) = 0,4.