

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра Фармацевтичної хімії та технології ліків

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з науково-педагогічної роботи

Едуард БУРЯЧКІВСЬКИЙ

«01» вересня 2024 р.

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО ЛЕКЦІЙ З НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

(назва навчальної дисципліни)

Рівень вищої освіти: другий (магістерський)

Галузь знань: 22 «Охорона здоров'я»

Спеціальність: 226 «Фармація, промислова фармація»

Спеціалізація: 226.01 «Фармація»

Освітньо-професійна програма: Фармація, промислова фармація

Затверджено:

Засіданням кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків
Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від “29” серпня 2024 р.

Розробники:

Голубчик Христина Олегівна, к.х.н., асистент кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків ОНМедУ

Нікітін Олексій Володимирович, старший викладач закладу вищої освіти кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків ОНМедУ

Рецензенти:

Рекомендовано до друку Предметною цикловою методичною комісією з фармацевтичних дисциплін Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від “29” серпня 2024 р.

Рекомендовано до друку Центральною координаційною методичною радою Одеського національного медичного університету

Протокол № ____ від “ ____ ” _____ 20__ р.

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Одеського національного медичного університету

Протокол № ____ від “ ____ ” _____ 20__ р.

Лекція № 1

Тема: Введення в якісний аналіз. Теорія сильних електролітів. Гетерогенні рівноваги. Кисотно-основні рівноваги в аналітичній хімії.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: ознайомити студентів з предметом, змістом та історією розвитку аналітичної хімії, сформулювати у студентів знання про використання різних хімічних та фізико-хімічних методів для якісного та кількісного аналізу лікарських речовин; узагальнити знання студентів про теорію електролітичної дисоціації, ознайомити студентів з поняттями загальна та активна концентрація іонів, коефіцієнт активності. Вивчити закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії, в тому числі і в гетерогенних системах.

Основні поняття: аналітична хімія, якісний аналіз, кількісний аналіз, хімічний метод аналізу, фізичний метод аналізу, фізико-хімічний метод аналізу, мікроаналіз, мікроаналіз, напівмікроаналіз, ультрамікроаналіз, аналітична реакція, аналітичний ефект, аналітичний реагент

План і організаційна структура лекції:

1. Предмет аналітичної хімії, її місце і роль серед інших хімічних дисциплін
2. Методи аналітичної хімії
3. Якісний аналіз. Аналітичні реакції
4. Якісний аналіз катіонів
5. Теорія сильних електролітів. Загальна та активна концентрація іонів, зв'язок між ними, коефіцієнт активності.
6. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії.

7. Гетерогенні системи, константа розчинності. Умови утворення та розчинення осадів.
8. Іонна сила розчину. Сольовий ефект.
9. Протолітична теорія кислот і основ
10. Застосування закону діючих мас до рівноваги іонізації води. Іонний добуток води.
11. Розрахунок рН розчинів кислот, основ, солей, амфолітів.
12. Механізм буферної дії.

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Предмет аналітичної хімії, її місце і роль серед інших хімічних дисциплін

Аналітична хімія - це фундаментальна хімічна наука про методи визначення якісного та кількісного складу сполук та їх сумішей, а також встановлення хімічної структури речовин. Предметом аналітичної хімії є дослідження теоретичних засад методів аналізу, розробка аналітичних методів та практичне виконання аналізів.

Основні завдання аналітичної хімії:

1. Розвиток теорії хімічних процесів, розрахунок складних хімічних систем на основі термодинамічних та квантохімічних уявлень з використанням алгоритмів та обчислювальної техніки.

2. Вивчення взаємозв'язку між будовою речовин та їх хіміко-аналітичними властивостями: створення на основі аналітичних властивостей та аналітичних реакцій речовин методів хімічного аналізу; підвищення точності та правильності результатів аналітичних визначень та розробка методів оцінки їх точності та правильності

3. Дослідження структури найважливіших біологічно активних сполук, розвиток біоаналітичної хімії.

4. Розвиток інструментальних методів аналізу; вирішення проблеми хімічної метрології - розробка та вдосконалення одиниць виміру, відтворюваність їх у вигляді еталонів, використання стандартних зразків хімічного складу речовин та матеріалів.

5. Хіміко-технологічний контроль виробництва всіх його етапах

Аналітична хімія найтіснішим чином пов'язана не тільки з хімічними, а й іншими науками: фізикою, біологією, геохімією, металургією, медициною, агрохімією і т.д. Так, наприклад, жодний висновок про цінність родовища мінералів або якість металічних сплавів не може робитись без попереднього хімічного аналізу. Чого варті були б дослідження Місяця без ретельного дослідження хімічного складу його ґрунту?

Велику роль аналітична хімія грає в тих галузях промисловості і транспорту, де необхідний постійний ретельний контроль хімічного складу вихідної сировини, напівпродуктів і готової продукції. Наведемо лише один з безлічі прикладів, близький до вибраного вами фаху.

2. Методи аналітичної хімії

Основним методом аналітичної хімії є аналіз.

Хімічний аналіз — сукупність дій, у результаті яких отримують інформацію про хімічний склад об'єкта. Засоби хімічного аналізу — реактиви, прилади, стандартні зразки тощо.

Метод аналізу — універсальний і теоретично обґрунтований спосіб визначення складу, в основу якого покладений зв'язок між складом і властивістю, яка визначається.

Методика аналізу— застосування методу аналізу до конкретного визначуваного об'єкта з докладним описом усіх аналітичних операцій.

Методика аналізу може включати наступні етапи:

- Відбір проби
- Пробопідготовка
- Отримання аналітичного сигналу
- Обробка та інтерпретація результатів

Щоб краще зрозуміти відмінність між наведеними поняттями розглянемо приклад. Уявимо, що на аналіз надійшов препарат кальцій хлорид 10% для інекцій. Хімічний аналіз пролягає в постановці загального питання – якісно та кількісно довести що в ампулах CaCl_2 10% .

Метод аналізу який застосовуємо:

1. для якісного визначення: катіонів кальцію у розчині – пробірочна реакція з карбонат-іоном, оксалат-іоном, гексаціаноферратом (II) калію; хлорид аніонів – пробірочна реакція з катіонами срібла.
2. для кількісного визначення кальцію хлориду у розчині можна використовувати титриметричні методи аналізу: аргентометрія та комплексонометрія.

У методиці ми завжди наводимо конкретні значення: до 1 мл розчину кальцію хлориду додати 2 мл розчину амонію оксалату. Спостерігаємо утворення білого кристалічного осаду.

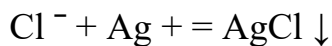
Методи аналізу класифікують за:

- 1) вимірюваною властивості аналізованої речовини: хімічні, фізичні та фізико-хімічні;
- 2) способам вирішення того чи іншого завдання – якісний аналіз (ідентифікація та виявлення) та кількісний аналіз.
- 3) масою речовини, взятої для аналізу
- 4) об'єктом аналітичного контролю та метою аналізу: маркування, швидкісні або експресні аналізи, арбітражні аналізи;

За методом визначають хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

У хімічних методах якісного аналізу визначається елемент або іон переводять в яку-небудь сполуку хімічним шляхом, що володіє тими чи іншими властивостями, на підставі яких можна встановити, що утворилася саме ця сполука. Хімічне перетворення називається аналітичної реакцією, а речовина, яка його викликала, - реагентом. Прикладом аналітичної реакції може бути реакція взаємодії хлорид -іонів з катіонами срібла, в результаті якої

утворюється білий сирнистий осад $\text{AgCl} \downarrow$. При цьому можна сказати, що хлориди є реагентом на катіони срібла, і навпаки.



Фізичні методи аналізу - це методи, які дозволяють визначити склад речовини, не вдаючись до використання хімічних реакцій. Фізичні методи засновані на вимірі будь-яких параметрів системи (оптичних, електричних, магнітних, теплових), які є функцією складу. До фізичних методів аналізу відносяться спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектрометричний методи аналізу. Наприклад, в спектральному аналізі досліджують спектри випромінювання, які виникають при внесенні речовини в полум'я пальника, електричної дуги та ін. За наявності в спектрі ліній, характерних для даних елементів, судять про присутність цих елементів у досліджуваній речовині, а по яскравості ліній - про їх кількісний вміст.

Фізико-хімічні методи аналізу засновані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях. Наприклад, колориметрія - використовує явище зміни кольору розчину в ході хім. реакції, кондуктометрія - зміна електропровідності і т.д. Між фізичними та фізико-хімічними методами не завжди можна провести строгу кордон. Іноді їх об'єднують під общім назвою «інструментальні» методи, так як для виконення тих чи інших вимірів потрібні «інструменти» - прилади, що дозволяють з великою точністю вимірювати значення певних параметрів, що характеризують ті чи інші властивості речовини.

Залежно від того, з якими кількостями речовини оперіують при виконанні аналітичних реакцій, розрізняють: макро-, полумікро-, мікро- і ультрамікрометоди якісного аналізу.

При макроаналізі досліджують порівняно великі кількості речовини (0,5-1 г) або 20-50 мл розчинів. Реакції проводять у звичайних пробірках (ємністю 10-20 мл), хімічних склянках.

При мікроаналізі звичайно мають справу з приблизно в 100 разів меншими кількостями досліджуваного речовини, тобто з декількома

мілілітрами твердої речовини або з декількома десятими частинами мілілітра розчину. При цьому користуються високочутливими реакціями, що дозволяють виявити присутність окремих складових частин навіть при малому вмісті їх в досліджуваній речовині. Реакції виконують мікрокристалоскопічним або крапельним методом.

Аналіз тієї чи іншої речовини здійснюють з метою встановлення його якісного або кількісного хімічного складу. Відповідно до цього розрізняють, і так історично склалось, якісний і кількісний аналіз. Задачі якісного аналізу різноманітні, проте усі вони зводяться до якісного відкриття (виявлення).

Отже, за допомогою якісного аналізу знаходять, з атомів яких елементів, іонів, груп атомів, в тому числі функціональних груп органічних сполук, і молекул (кристалів) складається аналізуємий об'єкт.

Кількісний аналіз дозволяє встановлювати кількісні (масові або об'ємні) співвідношення між складовими частинами хімічних сполук або сумішей речовин. При дослідженні складу невідомої речовини якісний аналіз завжди передує кількісному, оскільки вибір методу кількісного визначення складових аналізуємої речовини залежить від результатів якісного аналізу.

Якісний і кількісний хімічний аналіз об'єднує те, що, по-перше, в основі їх обов'язково лежить так звана аналітична реакція, по-друге, те, що виконання відповідних визначень, як правило, не потребує складних вимірних приладів (інструментів).

3. Якісний аналіз. Аналітична реакція

У якісному аналізі залежно від складу досліджуваної суміші розрізняють:

- аналіз неорганічних речовин, що включає визначення катіонів та аніонів;
- аналіз органічних речовин, який включає елементний аналіз і функціональний аналіз;
- молекулярний аналіз – аналіз окремих хімічних сполук.

У хімічних методах аналізу використовують характерні якісні аналітичні реакції. Речовину, яку використовують для проведення якісної аналітичної реакції, називають реагентом.

Аналітичні реакції – реакції, що застосовуються в якісному аналізі і базуються на перетворенні досліджуваної речовини внаслідок взаємодії з аналітичним реагентом з утворенням продуктів із характерними аналітичними ознаками (ефектами) (утворення осадів, забарвлених сполук, розчинення осадів, виділення газів, утворення кристалів характерної форми, поява або гасіння люмінесценції, забарвлення полум'я газового пальника тощо).

Реакція, яка використовується в якісному аналізі, повинна задовольняти наступним вимогам:

- перебігати швидко, практично миттєво;
- супроводжуватись зовнішнім ефектом: утворення характерного осаду, газу або появою забарвлення;
- бути практично необоротною, тобто перебігати переважно в одному напрямку;
- бути якомога більш специфічною і відрізнятись високою чутливістю.

Чутливість реакцій визначається наступними параметрами:

Межа виявлення ($m_{\min}$ або $C_{\min}$) – найменша маса або концентрація речовини, яку із заданою довірчою ймовірністю можна відрізнити від сигналу контрольного досліду.

Мінімальна (гранична) концентрація ($C_{\min}$) – найменша концентрація іонів або речовини, при якій дана реакція ще дозволяє виявляти їх у малому об'ємі розчину (0,01-0,03 см³).

$$C_{\min} = \frac{1}{V}, \text{ г/см}^3$$

де V – об'єм розчинника, см³, який приходить на 1 г речовини або іонів, що визначаються.

Граничне розведення (W) – показник, що є зворотним до мінімальної концентрації

$$W = \frac{1}{C_{\min}}, \text{ см}^3 / \text{г}$$

Взаємозв'язок між цими показниками визначається наступним чином:

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6$$

де: m — відкриваємий мінімум, $мкг$;

$C_{\min}$ — гранична концентрація, $г/см^3$;

W — граничне розведення;

$V_{\min}$ — мінімальний об'єм розчину, необхідний для визначення досліджуваних іонів, $см^3$.

Умови, що впливають на чутливість аналітичної реакції:

- 1) достатня концентрація реактиву та аналізованої речовини в розчині, який аналізують;
- 2) наявність відповідного значення рН середовища;
- 3) дотримання температурного режиму;
- 4) обсяг аліквоти (обсяг проби аналізованої речовини), взятої щодо одного аналізу;
- 5) послідовність додавання реактивів.

Способи підвищення чутливості аналітичної реакції:

- 1) збільшення концентрації визначається речовини в розчині, який аналізують, і реактиву, який додають;
- 2) створення умов для прискорення утворення осаду (охолодження розчину, внесення центрів кристалізації, додавання органічного розчинника тощо);
- 3) зменшення розчинності осаду шляхом додавання органічних неелектролітів, наприклад, етанолу, ефіру;
- 4) використання маскування іонів, що заважають.

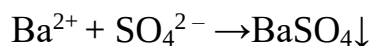
Маскування - це усунення впливу іонів, що заважають, шляхом зв'язування їх у комплексні сполуки за допомогою комплексонів, тартратної кислоти, фторид-іону, хлорид-іону.

Аналітичні реакції можуть виконуватися «сухим» і «мокрим» шляхом. У першому випадку досліджувана речовина і реагенти беруть у твердому стані і зазвичай здійснюють реакцію, нагріваючи їх до високої температури; у другому випадку спостерігають взаємодію досліджуваної речовини та відповідних реагентів в розчині.

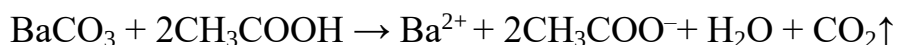
До реакцій, виконуваним сухим шляхом, належать реакції фарбування полум'я солями металів, а також реакції фарбування плава, отриманого при нагріванні речовини з тетраборат калію або фосфатом натрію у вушку платинового дроту.

Більшість аналітичних реакцій проводять мокрим шляхом, т. Е. В розчинах, а в процесі розчинення багато речовини розпадаються (дисоціюють) на іони - позитивно і негативно заряджені частинки, тому їх записують у скороченій іонній формі:

- для сильних електролітів записують тільки іони, які вступають в реакцію, що призводять до утворення малорозчинної сполуки, слабого електроліту або газоподібного продукту, наприклад:



- слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні речовини записують у молекулярній формі, наприклад:



Методи з техніки виконання характерних реакцій мокрим способом:

- 1) Пробірковий - реакцію осадження проводять у центрифужних пробірках, які поміщають кілька крапель досліджуваного розчину і додають кілька крапель реактиву, перемішують скляною паличкою.
- 2) Безпробірковий:

- а) крапельний - змішуванням краплі досліджуваного розчину і реактиву на фарфоровій (керамічній або скляній) платівці з поглибленнями, на склі або на фільтрувальному папері або в краплинній пробірці

б) мікрокристалоскопічний – наносять 1 - 2 краплі досліджуваного розчину і 1 - 2 краплі реактиву, що дає характерне утворення кристалів, які розглядають під мікроскопом

в) екстракційний.

В аналітичній хімії широко використовують такі реакції як характерні, специфічні та групові.

Характерні реакції - це такі реакції, у яких з даним видом іонів утворюються продукти з особливо яскраво вираженими зовнішніми ознаками: яскраво виражена кристалічна структура осаду чи колір осаду; виразна зміна кольору розчину; виділення газу.

Специфічні реакції – реакції, що дозволяють виявити ту чи іншу речовину (іон) у присутності інших речовин (іонів).

Селективні (вибіркові) реакції – це аналітичні реакції реактиву з обмеженим числом іонів. Чим менше число іонів, які вступають в реакцію з даним реактивом, тим більш селективною або вибірковою є дана реакція і реактив.

Групові реакції – це аналітичні реакції реактиву з певною групою іонів, що дозволяють відокремити цю групу від інших іонів.

Групові реагенти повинні відповідати певним вимогам:

- кількісно розділяти іони за їх аналітичними групами (залишкова концентрація в розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л);
- надлишок групового реагенту не повинен заважати виявленню іонів, що залишаються в досліджуваній пробі;
- отриманий осад повинен легко розчинятися у певних реагентах щодо подальшого аналізу.

4. Якісний аналіз катіонів

У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших, тому що специфічні реакції існують лише на окремі іони. У зв'язку з цим виявлення іонів найчастіше проводять за

допомогою систематичного перебігу аналізу. Розрізняють два методи аналізу: дробовий та систематичний.

- Систематичний - поділ суміші іонів за допомогою групових реагентів на групи і подальшому виявленні іонів за допомогою селективних реакцій.
- Дробний – виявлення кожного іона у присутності інших з використанням специфічних реакцій чи проведення реакцій за умов, що виключають вплив інших іонів.

В залежності від використовуємого групового реагенту розрізняють такі класифікації систематичного аналізу: сірководневу (сульфідну), аміачно-фосфатну та кислотно-основну. Сірководнева заснована на розчинності сульфідів катіонів, аміачно-фосфатна – на різній розчинності фосфатів катіонів, а кислотно-основна – на різній розчинності гідроксидів та деяких солей, утворених катіонами та сильними кислотами. Найбільш вживаною класифікацією є кислотно-основна класифікація в якій катіони поділяються на 6 груп.

Група	Катіони	Груповий реагент	Аналітичний ефект
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Відсутній	Відсутній
II	Ag^+ , $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$, Pb^{2+}	Розчин HCl (2 M)	Білі осад
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Розчин H_2SO_4 (1 M) ($+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Білі осад, не розчинні в кислотах і основах
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+}	Розчин NaOH (6M) у присутності 3% H_2O_2	Осад, розчинні в надлишку групового реагенту
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	Надлишок розчину NH_4OH	Осад, не розчинні в надлишку групового реагенту

VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} (II), Ni^{2+}	Надлишок розчину NH_4OH	Осади, розчинні в надлишку групового реагенту
----	--	--	---

5. Теорія сильних електролітів. Загальна та активна концентрація іонів, зв'язок між ними, коефіцієнт активності.

За здатністю проводити електричний струм усі речовини поділяються на електроліти та неелектроліти.

Електроліти – речовини, що здатні проводити електричний струм.

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на провідники першого роду (метали та їх сплави), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і провідники другого роду, де електрика передається за допомогою іонів.

Речовини, які не проводять електричний струм ні в розплавленому, ні в розчиненому стані, називаються неелектроліти.

Згадаємо основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладом на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Сольватовані іони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху і переміщуються у розчині за різними напрямками.
2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву катіон), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються аніон.
3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на іони відбувається зворотний процес – сполучення іонів у молекули – так звана асоціація.

4. Електрична провідність і деякі інші загальні властивості розчинів електролітів пропорційні сумарній концентрації молекул та іонів.
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

Ступінь дисоціації – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації в розчині:

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно молярна концентрація тієї частини електроліту, що розпався на іони, і його загальна концентрація, моль/л.

Залежно від здатності електроліту до дисоціації і, як наслідок, від величини ступеню дисоціації в розведених розчинах, всі електроліти поділяють на окремі групи: сильні, середньої сили і слабкі.

Сильні електроліти – це ті, для яких ступінь дисоціації у розведених розчинах має достатньо високі значення: $\alpha > 0,3$ ($\alpha > 30\%$), що пояснюється майже повною дисоціацією.

Електроліти середньої сили, для яких у розведених розчинах величина ступеня дисоціації коливається у межах $0,02 < \alpha < 0,3$ (або $2\% < \alpha < 30\%$).

Слабкі електроліти, які навіть у розведених розчинах дисоціюють дуже незначною мірою та мають невисокі значення ступеня дисоціації ($\alpha < 0,02$ або $\alpha < 2\%$).

Принципова відмінність сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена вправо, тому константа рівноваги (дисоціації) є величиною невизначеною. Сучасна теорія сильних електролітів, найбільший внесок в розробку якої вніс П.Дебай, враховує електростатичну взаємодію між іонами.

Головні ідеї *теорії сильних електролітів* можна звести до декількох основних положень:

1. Сильні електроліти у розведених розчинах ($C < 0,01$ моль/л) піддаються повному необоротному процесу дисоціації, тому *не підлягають закону діючих мас і закону розведення Оствальда*.

Оскільки дисоціація відбувається повністю, то можна б було очікувати, що ступінь дисоціації дорівнюватиме одиниці ($\alpha=1$). Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення α виявляється меншим.

*Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається **позірний ступінь дисоціації**.*

2. Відхилення в значенні ступеня дисоціації від одиниці ($\alpha<1$) описується моделлю іонних атмосфер. Суть її полягає в тому, що незважаючи на наявність навколо кожного іона сольватної (гідратної) оболонки, утвореної молекулами розчинника, сили електростатичній взаємодії між іонами примушують їх координуватися певним чином. Внаслідок цього навколо кожного іона виникає своєрідний шар – так звана іонна атмосфера, що складається з молекул розчинника та іонів протилежного знака. Заряд іонної атмосфери за абсолютною величиною протилежний за знаком заряду центрального іона. Будь-який іон, що входить до складу іонної атмосфери даного центрального іона, в свою чергу можна розглядати як інший центральний іон, що теж має власну іонну атмосферу. Тому можна навести таке спрощене визначення:

Іонна атмосфера – це шар однаково заряджених іонів, які оточують певний центральний іон, що має заряд протилежного знаку, і прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичного притягання.

3. Електростатична взаємодія іонів протилежного знаку відбувається з урахуванням впливу іонної атмосфери. Внаслідок дії сил між'іонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Тому поняття *концентрація* замінюється поняттям активної концентрації, або активності.

Активність (a) – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії. Під терміном **активність** розуміють величину,

при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність [моль/л] і пов'язана з нею залежністю:

$$a=fC,$$

де f – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально ураховує всі види взаємодії між частинками, які призводять до відхилення від властивостей ідеального розчину. Тому коефіцієнт активності визначається експериментально.

Якщо $f < 1$, іони в розчині перебувають під взаємним впливом і тоді активна концентрація менше реальної ($a < C$), а якщо $f \sim 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня, а активність зрівнюється з концентрацією: $a \sim C$.

У дослідженнях і розрахунках, які не вимагають високої точності, можна застосовувати для обчислень замість коефіцієнта активності f позірний ступінь дисоціації α :

$$a=f \cdot C=\alpha \cdot C_a$$

Коефіцієнт активності зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації розчину. Крім того, значення коефіцієнту активності залежить від природи електроліту та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину μ – це величина, що визначається напівсумою добутку концентрацій всіх іонів у розчині на квадрат заряду кожного іона ($C_i \cdot z_i^2$):

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2)$$

Зокрема, для розведених водних розчинів сильних електролітів при $C < 0,01$ моль/л коефіцієнт активності пов'язаний з іонною силою залежністю

$$\lg f = -0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}$$

При більш високій концентрації зв'язок між коефіцієнтом активності f та іонною силою розчину μ визначається за допомогою рівняння Дебая-Хюккеля:

$$l g f = - \frac{0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Теорія сильних електролітів задовільно пояснює поведінку розведених розчинів, однак не може описати концентровані розчини. Іншою її вадою є те, що вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються у розчинах сильних електролітів: явище сольватації і можливе змінення при цьому активності розчинника, який є компонентом розчину.

6. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії

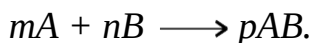
Оборотні хімічні реакції були вивчені російським вченим М.М. Бекетовим (1865), який встановив вплив концентрації реагуючих речовин на напрямок і швидкість хімічного процесу. Таким чином, Бекетов близько підійшов до формулювання закону діючих мас. Це формулювання в більш загальній формі було дане пізніше Гульбергом і Вааге (1867): *швидкість хімічної реакції прямо пропорційна діючим масам*. Під діючими масами розуміються концентрації речовин, які беруть участь у реакціях.

Якщо позначити концентрації речовин *A* і *B* через $[A]$ і $[B]$, тоді швидкість хімічної реакції згідно з законом діючих мас можна записати у вигляді рівняння:

$$V = k [A][B],$$

де k – константа швидкості хімічної реакції, яка показує долю вихідних речовин, що реагують в одиницю часу.

Дуже часто зустрічаються такі реакції, в яких в елементарному акті беруть участь декілька молекул однієї і тієї ж речовини, наприклад:



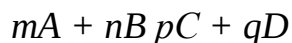
У цьому випадку швидкість реакції записується загальною формулою:

$$V = k [A]^m [B]^n.$$

Як бачимо, в поданому варіанті концентрація входить до рівняння швидкості в ступені, який дорівнює числовому коефіцієнту хімічного рівняння

реакції. Таким чином, наведені рівняння є математичним виразом закону діючих мас.

Кількісна характеристика стану динамічної рівноваги може бути виражена через так звану константу хімічної рівноваги, яка легко може бути виведена із таких міркувань. Для зворотної хімічної реакції типу



швидкість прямої реакції згідно з законом діючих мас

$$V_1 = k_1 [A]^m [B]^n,$$

а швидкість зворотної реакції

$$V_2 = k_2 [C]^p [D]^q$$

У момент хімічної рівноваги $V_1 = V_2$, тобто

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^q$$

Перетворивши рівняння, можна записати для будь-якої хімічної реакції, яка протікає в розчинах або в газоподібному середовищі, вираз константи рівноваги:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Таким чином, **константа хімічної рівноваги K** є величина, яка чисельно дорівнює відношенню добутку діючих мас продуктів реакції до добутку діючих мас вихідних реагуючих речовин. Причому стехіометричні коефіцієнти є показниками ступеня при відповідних діючих масах.

Константа хімічної рівноваги є характерною величиною для кожної хімічної реакції. Вона, як показує дослід, не залежить від концентрації реагуючих речовин, але змінюється з температурою.

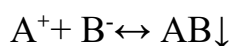
Оскільки константа хімічної рівноваги, як випливає із рівняння (82), дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, вона показує, у скільки разів пряма реакція йде швидше зворотної за даних умов і при даному добутку концентрацій реагуючих речовин, що дорівнює одиниці. Якщо $K > 1$, то швидше йде пряма реакція, і, навпаки, якщо $K < 1$, швидше йде зворотна реакція.

7. Гетерогенні системи, константа розчинності. Умови утворення та розчинення осадів.

В аналітичній хімії велике значення мають гетерогенні системи - "осад - насичений розчин".

Слід пам'ятати про те, що абсолютно нерозчинних речовин не існує, тому якщо у розчині утворився осад, то рідина над розчином є **насичений** розчин даного малорозчинного електроліту. Розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається **насиченим**.

Сильні електроліти дисоціюють у водяному розчині практично повністю. Серед цих електролітів є добре розчинні та мало розчинні у воді речовини. Розчинність речовин відповідає концентрації насичених розчинів. Якщо сильний електроліт малорозчинний у воді, його насичений розчин буде дуже розбавленим. У насиченому розчині солі завжди є деяка кількість твердої речовини у вигляді осаду. Між іонами A^+ і B^- малорозчинного сильного електроліту АВ та його осадом при постійній температурі встановлюється стан *гетерогенної іонної рівноваги*:



насичений розчин осад

Застосовуючи закон діючих мас до гетерогенних систем осад – насичений розчин, рівновагу в них можна охарактеризувати константою рівноваги, яка називається в даному випадку **добуток розчинності ДР**:

$$ДР = [A^+] \cdot [B^-] = \text{const}$$

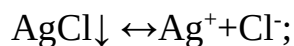
Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту є добуток рівноважних молярних концентрацій катіонів та аніонів цього електроліту в насиченому водному розчині.

Для електроліту складнішого складу $A_a B_b$ добуток розчинності виражається наступним чином:



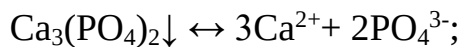
$$ДР = [A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b$$

Приклад.1. Для хлориду срібла:



$$\text{ДР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ (Довідкові дані)}$$

2. Для ортофосфату кальцію:



$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ (Довідкові дані)}$$

Якщо в розчині концентрація електроліту вище за значення ДР, то надмірна кількість речовини випадає в осад. Тому умовою випадання осаду для електроліту АВ буде співвідношення:

$$C_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{B}^-} > \text{ДР} \text{ (осад випадає)}$$

де C_{A^+} і C_{B^-} - концентрації іонів A^+ та B^- у розчині електроліту (отриманому змішуванням розчинів, що містять довільні концентрації іонів A^+ та B^- відповідно).

Якщо умова випадання осаду не виконується, тобто

$$C_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{B}^-} < \text{ДР}$$

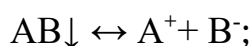
то осад малорозчинної речовини не утворюється.

Як і будь-яка інша константа рівноваги, величина ДР залежить від *температури*, т.я. розчинність речовини (концентрація насиченого розчину) змінюється у разі підвищення чи зниження температури.

Для малорозчинних сильних електролітів, розчинність яких із зростанням температури збільшується, **добуток розчинності при підвищенні температури збільшується.**

Оскільки ДР характеризує розчинність речовини, то, знаючи його величину, можна визначити концентрацію іонів даного електроліту його насиченому розчині, тобто. Його **розчинність(S) в моль/дм³.**

Між добутком розчинності та розчинністю малорозчинного електроліту існує взаємозв'язок. Для електроліту АВ вона має такий математичний вираз:

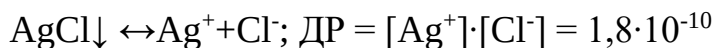


$$\text{ДР} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]$$

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = s$$

$$\text{ПР} = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] = s^2 \text{ або } s = \sqrt{\text{ПР}}$$

Приклад. Розчинність хлориду срібла при 25°C становить:



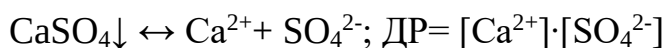
$$s = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Очевидно, що концентрація обох видів іонів $[\text{A}^+]$ та $[\text{B}^-]$ також дорівнює $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

8. Іонна сила розчину. Сольовий ефект.

Зміна концентрації одного з іонів електроліту впливає на розчинність речовини. Якщо насиченому розчині електроліту штучно підвищується концентрація одного з його іонів, то відповідно до сталості значення ДР концентрація іншого виду іонів повинна зменшитися, а значить, розчинність електроліту знижується і частина його з розчину випадає в осад.

Приклад. Якщо насичений розчин сульфату кальцію



доданий якийсь добре розчинний сульфат ($\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$), то при цьому зростає концентрація сульфат-іонів SO_4^{2-} , а отже, має зменшитися концентрація іонів Ca^{2+} за рахунок випадання CaSO_4 в осад. Тому розчинність CaSO_4 знижується. Додавання до насиченого розчину CaSO_4 іншої добре розчинної солі кальцію ($\text{CaCl}_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) викликає той самий ефект - зниження розчинності CaSO_4 .

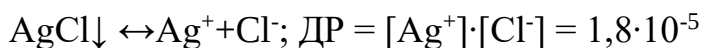
Якщо ж насичений розчин CaSO_4 введена інша сіль, що не змінює концентрацію іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} ($\text{KCl}, \text{NaNO}_3$), то розчинність CaSO_4 не зміниться.

Узагальнюючи сказане вище, можна стверджувати, що **введення однойменних іонів (катіонів або аніонів) знижує розчинність малорозчинного сильного електроліту.**

Отже, розчинність такого електроліту буде найбільшою, якщо його катіони та аніони знаходяться в розчині у *стехіометричному відношенні*. Якщо концентрація одного з іонів штучно (шляхом введення однойменних іонів) збільшується, то розчинність електроліту знижується.

Зменшення розчинності малорозчинного електроліту шляхом додавання однойменних іонів часто використовується в аналітичній хімії.

Приклад. Щоб виключити втрату катіонів срібла за рахунок, хоч і невеликий, але все-таки наявний у AgCl розчинності, до розчину, що містить іони Ag^+ , доливають розчин натрію хлориду NaCl (тобто вводять надлишок іонів Cl^-) наприклад, до концентрації $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Після випадання осаду AgCl у розчині залишиться не $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ іонів Ag^+ , а на п'ять порядків менше:



$$[\text{Ag}^+] = \text{ДР} / [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} / 0,5 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$$

Оскільки $s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]$, то й розчинність AgCl у присутності надлишку іонів Cl^- виявляється дуже малою і результати кількісного аналізу (зважування осаду) будуть трохи точнішими, ніж при аналізі без надлишку хлорид-іонів.

9. Протолітична теорія кислот і основ

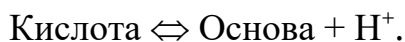
Наприкінці XIX ст. шведським хіміком Сванте Арреніусом була створена теорія кислот і основ, яка називається *класичною*. Вона базувалася на уявленні про електролітичну дисоціацію речовин у водних розчинах. Кислотами вважалися речовини, які при дисоціації утворювали іони H^+ , а основами речовини, які при дисоціації утворювали гідроксид-іони OH^- . Поділ на кислоти і основи *базувався на поведінці речовин у водних розчинах*.

Процеси іонізації і дисоціації речовин у розчинах пояснюються взаємодією розчиненої речовини з молекулами розчинника. В результаті такої взаємодії утворюються сполуки іонів розчиненої речовини з іонами або молекулами розчинника. Класична теорія кислот і основ не може пояснити ряд явищ, які відбуваються при розчиненні даної речовини у різних розчинниках. Наприклад, хлорид амонію дисоціює на NH_4^+ і Cl^- , тобто поводить себе як сіль, але в той же час розчинений в рідкому аміаку хлорид амонію проявляє всі типові властивості кислот аж до здатності розчиняти метали з виділенням водню, хоча H^+ -іонів в цих розчинах, очевидно, бути не може.

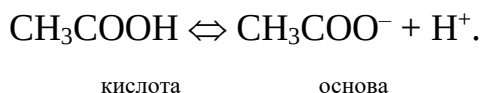
Сечовина (карбамід), нейтральна у водних розчинах, в рідкому аміаку проявляє властивості кислоти, а в безводній оцтовій кислоті – основи. Дуже

сильна у водних розчинах нітратна кислота, розчинена у рідкій фтороводневій або безводній H_2SO_4 веде себе як основа. Подібних фактів, які суперечать електролітичній дисоціації, можна привести багато.

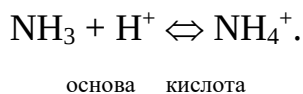
В 1923 р. Бренстед і Лоурі запропонували протолітичну теорію кислот і основ, відповідно до якої до кислот належать ті речовини, які здатні відщеплювати протони. Речовини, які здатні приєднувати протони, називають основами. Такий поділ речовин на кислоти і основи не пов'язаний із застосуванням якого-небудь розчинника (у випадку класичної теорії таким розчинником була вода). Якщо умовно позначити протон знаком H^+ , то взаємозв'язок між даною кислотою і відповідною їй основою можна зобразити рівнянням:



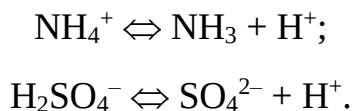
Таким чином виникає поняття кислотно-основної пари. Це визначення є більш широким, ніж визначення кислот і основ за класичною теорією. Наприклад, ацетатна кислота буде кислотою і по теорії Бренстеда, так як вона здатна відщеплювати протони:



Аміак буде основою по теорії Бренстеда, так як він здатний приєднувати протони:



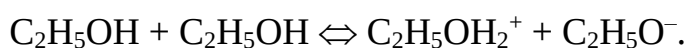
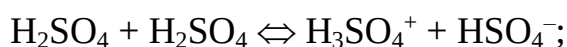
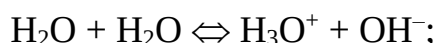
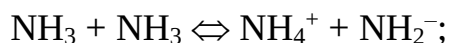
Але згідно Бренстеду, кислотами є не тільки молекули, але й іони, які можуть відщеплювати протони:



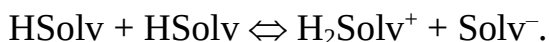
З приведених прикладів переконуємося, що протонорні властивості можуть проявляти нейтральні молекули, так й іони. Тому інколи кислоти поділяють на молекулярні, катіонні й аніонні. До молекулярних кислот належать, наприклад, HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2O ; до катіонних –

H_3O^+ , NH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, а до аніонних – HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HS^- і т.д. Аналогічно основи поділяються на молекулярні NH_3 , катіонні $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ й аніонні Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , OH^- .

Деякі протоліти (H_2O , HCO_3^-) володіють як протонодонорними так протоноакцепторними властивостями. Такі протоліти називають амфіпротонними або амфіпротними. Амфіпротонними розчинниками є вода, спирти, карбоксильні кислоти, рідкий аміак, безводна сірчана кислота:



Якщо при зіткненні двох молекул амфіпротонного розчинника HSolv одна з молекул проявляє протонодонорні властивості (кислота), а друга – протоноакцепторні властивості (основа), то перебігає протолітична реакція, яка називається реакцією автопротолізу, і встановлюється рівновага:



Іони типу H_2Solv^+ називають іонами ліонія (коли H_3O^+ -гідроксонію, H_3SO_4^+ -сульфонію, H_2NO_3^+ -нітронію, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_2^+$ -етилоксонію), іони типу Solv^- -іонами ліата (OH^- -гідроксид, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -етилат, SO_4^{2-} -сульфат, NO_3^- -нітрат).

В чистому розчиннику і в розведених розчинах так як це відповідає термодинамічному стандартному стану цієї речовини.

Рівновага автопротолізу більшою або меншою мірою зміщена ліворуч, і активності ліонію і ліату низькі. Тому на практиці зручно користуватися негативними логарифмами:

При перебігу реакції автопротолізу одночасно з утворенням одного іона ліонія утворюється один іон ліата.

Якщо ж активність іонів ліонія перевищує активність іона ліата, середовище стає кислим і навпаки, якщо активність іонів ліата перевищує активність іона ліонія, середовище стає основним (лужним).

Ступінь кислотності або основності середовища кількісно можна оцінити за допомогою чисельних значень активностей іонів ліонія і ліата. На практиці зручніше користуватися не активностями, а показниками pH і pSolv.

Протолітична теорія не містить недоліків класичної теорії. Застосування цієї теорії не обмежується водними розчинами, воно взагалі не обмежене розчинами. Протолітична взаємодія може відбуватися й у газоподібній фазі. Однак, навіть при розгляді явищ у водних розчинах протолітична теорія має суттєві переваги порівняно з класичною:

- 1) спільність опису кислотно-основних взаємодій, в результаті чого відпадає необхідність окремого розгляду дисоціації і гідролізу;
- 2) дала можливість кількісної оцінки сили кислот і основ.

10. Застосування закону діючих мас до рівноваги іонізації води. Іонний добуток води.

Вода – це слабкий електроліт, який іонізує на іони за рівнянням:



Відповідно до закону діючих мас:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Оскільки дисоціація є дуже незначною (наприклад, за температури 25°C значення константи становить $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л), знаменник $[\text{H}_2\text{O}]$ приймають як недисоційовану воду, стала концентрація якої становить:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Величина константи рівноваги є постійною за певної температури, тому її об'єднують з концентрацією води у величину *іонний добуток води* K_w :

$$K_w = K_{\text{diss}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Значення K_w розраховують, виходячи зі значень константи дисоціації. Наприклад, при температурі 25 °C воно становить:

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

На практиці часто користуються від'ємними логарифмами значень:

$$-\lg K_w = \text{p}K_w$$

На величину іонного добутку значною мірою впливає температура, оскільки при її зростанні підвищується ступінь дисоціації речовини. Так, за температури 100 °С показник pK_w вже становить 12,265 (проти 14 за стандартної температури 25 °С).

- Залежність pK_w від тиску
- Залежність pK_w від температури

Прикладне значення іонного добутку води спирається на рівняння

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Виходячи з нього стає можливим розрахунок значень pH та pOH . Наприклад, у нейтральному середовищі концентрації іонів H^+ та OH^- є рівними:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

Так, за температури 25 °С значення K_w становить 10^{-14} , тому у нейтральному середовищі pH і pOH дорівнюватимуть:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л; або}$$

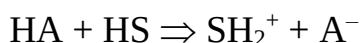
$$pH = pOH = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7$$

11. Розрахунок pH розчинів кислот, основ, солей, амфолітів.

Протолітична рівновага – рівновага, в якій бере участь протон – іон Гідрогену H^+ . Реакціями протолізу називають реакції кислот або основ з розчинником за участю протонів. Кислотно-основні реакції (протолітичні в загальному розумінні) – це одна з рівноваг в гомогенній системі, тому розрахунок рівноважних концентрацій компонентів реакції ведеться з використанням закону діючих мас і умови матеріального балансу.

Розрахунок pH розчинів сильних кислот і основ.

Запишемо реакцію дисоціації сильної кислоти



або для спрощення виразу:



Тут та в подальших розрахунках припустимо, що $f_a = 1$, тоді в розчині сильної кислоти В такому випадку:

$$pH = -\log[H^+]$$

для розчину сильної кислоти НА.

Приклад 1. $C_m(\text{HCl}) = 0,01$ моль/л.

$[H^+] = C_{\text{HCl}} = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л. Тоді $pH = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-2} = 2,00$.

Аналогічно в розчині сильної основи В:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

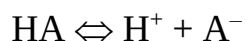
Приклад 2. $C_m(\text{NaOH}) = 10^{-2}$ моль/л; $[OH^-] = C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}$ моль/л;

$$pOH = -\lg 10^{-2} = 2,0; pH = 14 - 2 = 12$$

Подібні розрахунки можна проводити лише в тому випадку, якщо в розчині немає інших джерел протонів або якщо ними можна знехтувати. Так, наприклад, протонами, які утворюються при дисоціації води, можна знехтувати в порівняно концентрованих розчинах кислот ($C \geq 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). При концентраціях сильних кислот (основ) менших від $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л слід враховувати дисоціацію води. Врахувати дисоціацію розчинника при розрахунках pH допомагає рівняння електронейтральності.

Розрахунок pH розчинів слабких кислот і основ.

В розчинах слабких кислот необхідно враховувати, що не всі молекули кислоти розпадаються на іони. Слабкі кислоти (НА) та основи (ВОН) у водних розчинах іонізують не повністю (частково), наприклад:



Отже, іонізація в розчинах таких кислот і основ повинна підкорятися закону діючих мас:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Таким чином, отримані рівняння застосовують для розрахунку рН і рОН у розчинах слабких кислот та основ. З виразу для констант рівноваги слабкої кислоти або слабкої основи можуть бути отримані формули для розрахунку рівноважних концентрацій $[H^+]$ і $[OH^-]$:

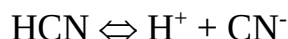
$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{HA}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K \cdot C_{BOH}}$$

Значення K_a і K_b для багатьох кислот (K_a) та основ (K_b) наведено в довідковій літературі.

Розглянемо приклад: Обчислити $[H^+]$, рН в 0,4% розчині ціановодневої (синильної) кислоти.

Ціановоднева кислота - слабка кислота і в розчині вона іонізує не повністю:



$$K_{HA} = 5 \cdot 10^{-10}$$

Вираз для константи іонізації:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Позначимо $[H^+] = x$, тоді за рівнянням іонізації:

C

Отже, рівноважна концентрація неіонізованої кислоти дорівнює початковій концентрації кислоти (C) за вирахуванням концентрації іонізованої частини (x):

$$[HCN] = C - x$$

Так як ціановоднева кислота слабо іонізує на іони, то допустивши $x \ll C$, можна прийняти $Cx \approx C$, тоді

$$K_{HA} = \frac{x^2}{C}$$

звідки:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{HCN}}$$

де C – молярна концентрація електроліту.

Для переведення масової процентної частки HCN у молярну концентрацію скористаємося формулою:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M} = 0,148 \text{ моль/л}$$

де: ρ – густина розчину ціановодневої кислоти (г/см^3), прийнята рівною 1 г/см^3 через малу концентрацію розчину;

ω – концентрація ціановодневої кислоти (%);

M – молярна маса ціановодневої кислоти.

Розрахуємо pH :

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{\text{HCN}}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,148} = 8,6 \cdot 10^{-6}$$
$$\text{pH} = -\lg 8,6 \cdot 10^{-6} = 5,06$$

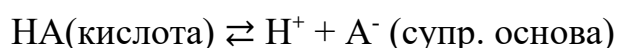
12. Механізм буферної дії.

Розчини, що зберігають постійне значення pH при додаванні невеликих кількостей сильних кислот і лугів, а також при розведенні, називаються протолітичними буферними системами.

Здатність деяких розчинів зберігати незмінною концентрацію іонів водню отримала назва буферної дії, яка є основним механізмом протолітичного гомеостазу

Буферні розчини - це суміші слабкої основи або слабкої кислоти та їх солі. У буферних розчинах, згідно з теорією Бренстеда-Лоурі, головними «діючими» компонентами є донор та акцептор протонів.

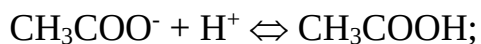
Причина виникнення в розчинах нової якості – буферної дії – полягає у поєднанні кількох протолітичних рівноваг.



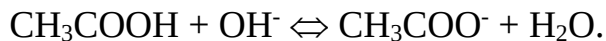
Сполучені кислотно-основні пари HB^+/B і HA/A^- називають буферними системами, які являють собою суміщені рівноваги процесів іонізації та гідролізу.

Ацетатний буфер: слабка кислота та її сіль ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).

При додаванні іонів H^+ :



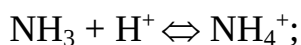
При додаванні іонів OH^- :



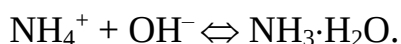
При розведенні водою такого розчину відбувається кратне зменшення концентрації і солі, і кислоти, тому рН залишається постійним.

Аміачний буфер: слабка основа і її сіль ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$).

При додаванні H^+ -іонів:



При додаванні OH^- -іонів:



Розведення водою такого буферного розчину призводить до кратного зменшення концентрації і основи і солі, тому рН залишається постійним.

Як буферні системи (розчини) можуть застосовуватися наступні розчини протолітів:

1. Концентровані розчини сильних кислот і основ.

Механізм буферної дії, звичайно, тут зовсім відмінний. Зрозуміло, що при високій концентрації кислоти або лугу для помітної зміни рН розчину необхідно додати кислоти чи лугу достатньо багато. Додавання ж невеликих кількостей кислоти або лугу практично не змінює рН.

2. Суміші слабкої кислоти і її солі.

Наприклад, ацетатний буфер $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$.



Оскільки, оцтова кислота – слабка кислота, то її дисоціація цілком незначна, а в присутності своєї солі (значна концентрація ацетат-іона із солі) повністю придушена. Тому $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл.}}$.

Здатність буферних сумішей підтримувати практично постійне значення рН базується на тому, що окремі компоненти їх зв'язують H^+ або OH^- -іони кислот чи основ, які вводяться або утворюються. Звичайно, ця здатність не

безмежна, межа її залежить від концентрацій компонентів буферної суміші. Наприклад, якщо до 1 л 0,1 М амонійної буферної суміші (тобто суміші, яка містить $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в концентраціях, рівних 0,1 М) додати більше 0,1 моль HCl або NaOH , то в обох випадках відбудеться дуже різка зміна рН розчину, так як наявних у ньому кількостей NH_4OH або NH_4Cl не вистачить для зв'язування H^+ або OH^- . При цьому в розчині залишиться надлишок доданої сильної кислоти або лугу, що й викличе різку зміну рН.

Виходячи з цього можна зазначити наступні особливості буферних розчинів:

1. Всяка буферна суміш практично зберігає постійність лише при додаванні деякої певної кількості кислоти або лугу, тобто володіє буферною ємкістю.

Буферна ємкість – це кількість еквівалентів (або моль) сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб рН його змінилося на 1.

Буферна ємкість П. Якщо до розчину додають сильну основу, то рН розчину зростає за рахунок зменшення концентрації кислоти і збільшення концентрації спряженої основи на dC_B .

Якщо до буферного розчину додають сильну кислоту, то рН розчину зменшується за рахунок зростання концентрації спряженої кислоти на dC_{HA} .

Для розрахунку буферної ємкості буферного розчину, який містив слабку кислоту і її сіль (спряжена основа), в більшості випадків застосовують формулу:

$$П = 2,3 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}$$

2. Максимальна буферна ємкість спостерігається в таких розчинах, які містять рівні концентрації слабкої кислоти і її солі або слабкої основи і її солі.

3. Буферна ємкість розчину тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші.

4. В міру додавання до буферного розчину до кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується.

Таким чином, застосовуючи буферні суміші в аналізі, необхідно враховувати їх ємкість.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Предмет, задачі аналітичної хімії.
2. Чим відрізняється метод та методика аналізу.
3. Що таке аналітична реакція? Які вимоги висувають до неї?
4. Що таке чутливість реакції? Які її характеристики?
5. Способи виконання аналітичної реакції (сухий та мокрий). Коротка характеристика кожного зі способів.
6. Що таке систематичний аналіз? Що таке дробовий метод?
7. Які існують класифікації катіонів залежно від групового реагенту?
8. Схарактеризуйте групи катіонів за кислотно-основною класифікацією.
9. Дайте визначення поняттям «електроліт» та «неелектроліт».
10. Основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.
11. Що таке активність та коефіцієнт активності?
12. Сформулюйте закон діючих мас. Що таке константа хімічної рівноваги?
13. Що таке насичений та ненасичений розчин?
14. Дайте визначення поняттю добуток розчинності та розчинність.
15. Як однойменні йони впливають на розчинність осадів?
16. Сучасні уявлення про кислотно-основну взаємодію.
17. Порівняння теорій Арреніуса та Бренстеда-Лоурі.

- 18.Класифікація розчинників. Вплив природи розчинника на силу кислот та основ.
- 19.Рівновага у водних розчинах кислот та основ.
- 20.Обчислення рН у різних системах: розчинах сильних та слабких кислот і основ, а також солей, що гідролізуються.
- 21.Буферні розчини. Приготування, приклади

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є.Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.
5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.
6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є.

Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. – Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
8. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна", 2018- 396 с.

Лекція № 2

Тема: Рівноваги в реакціях комплексоутворення. Окисно-відновні рівноваги в аналітичній хімії. Загальна характеристика аніонів і аналітичні класифікації аніонів по групам. Якісні реакції визначення аніонів.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про окисно-відновні реакції, ознайомити студентів з поняттями рівноваги у окисно-відновних реакцій та факторами, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.

Основні поняття: аналітична хімія, окисно-відновна реакція, окисник, відновник, окиснення, відновлення

План і організаційна структура лекції:

1. Окисно-відновні реакції
2. Формальний (реальний) потенціал $E^{\circ'}$

3. Константи рівноваги окисно-відновної реакції
4. Будова комплексних сполук
5. Класифікація комплексів
6. Рівноваги в розчинах комплексних сполук
7. Константи нестійкості комплексів
8. Хелатні комплекси

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Окисно-відновні реакції

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступенів окиснення елементів. Окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій: напівреакції окиснення і напівреакції відновлення. Окиснення — це віддача електронів, відновлення — отримання електронів.

У якості відновлювачів в аналітичній хімії частіше всього застосовують: H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в якості окислювачів - Cl_2 ; Br_2 ; H_2O_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; HNO_3 та інші.

До основних типів окисно-відновних реакцій відносяться наступні:

- 1 – міжмолекулярні окисно-відновні реакції (елементи, що змінюють ступінь окиснення, знаходяться в складі різних молекул)
- 2 – внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції (елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули)
- 3 – реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення) (атоми одного і того ж елементу по різному змінюють ступінь окиснення).

2. Формальний (реальний) потенціал E°

Величина формального (реального) потенціалу E° є характеристикою окисно-відновної здатності пари. Формальний потенціал дорівнює рівноважному потенціалу, у випадку коли концентрації окисненої та

відновленої форм дорівнюють 1М, а концентрації усіх інших речовин, що беруть участь в окисно-відновній рівновазі, відомі.

Формальний потенціал враховує йонну силу розчину, в рівнянні Нернста це відображується за допомогою коефіцієнтів активностей окисненої та відновленої форм.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n)\lg(\gamma_{\text{Ox}}/\gamma_{\text{Red}}) + (0,059/n)\lg([\text{Ox}]/[\text{Red}]);$$

$$E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n)\lg(\gamma_{\text{Ox}}/\gamma_{\text{Red}}).$$

Формальний потенціал дорівнює стандартному у випадку, коли нехтують впливом іонної сили. На практиці точність наближення достатня і для розрахунків замість активностей використовують рівноважні концентрації.

2. Константи рівноваги окисно-відновної реакції

Окисно-відновна реакція є сполученням двох напівреакцій. Напрямок і глибина перебігу реакції визначаються значенням константи рівноваги, яка зв'язана з різницею стандартних потенціалів окисника і відновника співвідношенням:

$$\lg K^{\circ}_{\text{рівн}} = n\Delta E^{\circ}/0,059,$$

де n – загальна кількість електронів, що беруть участь у реакції окиснення – відновлення (найменше загальне кратне).

Умовну константу рівноваги, що визначає напрям і глибину окисно-відновної реакції у реальних умовах, розраховують за різницею формальних потенціалів:

$$\lg K^{\circ'}_{\text{рівн}} = n\Delta E^{\circ'}/0,059$$

У залежності від значення величини $K_{\text{рівн}}$ можливі випадки:

- $K_{\text{рівн}} \geq 1$ (чи $\Delta E > 0$), реакція перебігає зліва направо
- $K_{\text{рівн}} < 1$ (чи $\Delta E < 0$) – в інший бік.

Окисно-відновна реакція може перебігати в електрохімічній комірці, яка складається з двох електродів, які занурено у розчин електроліту. На електродах перебігає відповідна напівреакція. Електрод, на якому відбувається окиснення, є анодом, на якому відбувається відновлення катодом.

Різниця потенціалів катода (E_k) й анода (E_a) визначає електрорушійну силу (ЕДС) комірки. Якщо

$$E_{ДС} = E_k - E_a > 0,$$

то окисно-відновна реакція перебігає самодовільно, а електрохімічна комірка є гальванічним елементом. Якщо $E_{ДС} < 0$, то реакція перебігає у комірці тільки при подачі енергії від зовнішнього джерела. Така комірка зветься електролітичною.

Схематично електрохімічну комірку записують зліва направо: анод, межа поділу фаз (вертикальна риска), електроліт, солевий місток (подвійна вертикальна риска), електроліт, межа поділу фаз, катод.

Окислювально-відновні (або редокс) процеси відіграють важливу роль у житті живих організмів і рослин. З редокс реакціями пов'язані дихання і обмін речовин, гниття і бродіння, фотосинтез, нервова діяльність людини, згоряння палива, корозія металів, електроліз і т.д.

Редокс реакції широко застосовуються і в аналітичній хімії, у тому числі для кількісних визначень в титриметрії. Це пов'язано з ефективністю і великою різноманітністю дії окислювачів і відновників, відмінностями в умовах протікання реакцій і т.п.

Важливе значення має рівняння Нернста: його аналіз і розрахунки на його основі дозволяють передбачати можливий напрямок реакції, говорити про глибину протікання даної реакції, врахувати вплив концентрації іонів водню, вибрати підходящий окислювач або відновник.

У лекції детально розглянуті такі традиційні методи, як перманганатометрія і йодометрія, звертається увага на умови проведення реакцій і прийоми, використовувані в даних методах. Не менш цікаві такі методи, як діхроматометрія і броматометрія. Умови та особливості цих методів становлять інтерес з тієї точки зору, що в них використовуються в якості індикаторів типові окислювально-відновні індикатори, механізм дії

яких заснований на їх природі. Важливі також і способи застосування цих індикаторів.

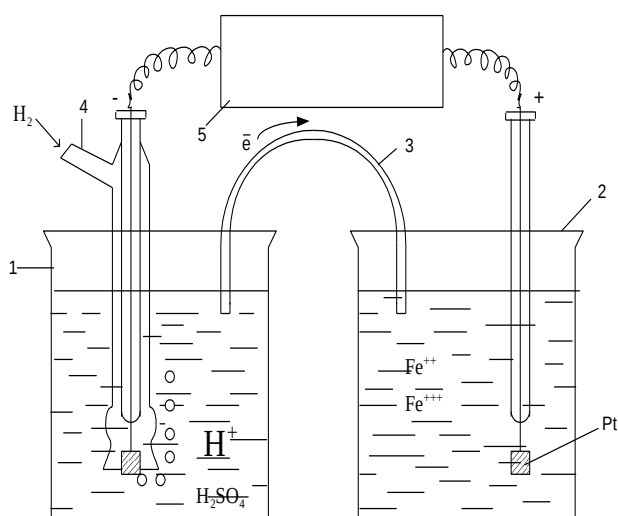


Рис.1. Схема установки для визначення стандартного потенціалу окислювально-відновної пари $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: 1, 2 склянки; 3- з'єднувальний місток; 4- водневий електрод; 5 вимірювальний прилад (міліамперметр).

На рис.1 представлена установка для вимірювання величини стандартного потенціалу E° окислювально-відновної пари $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

У судинах 1 і 2 проходять такі процеси:



Потенціал кожного напівелементу розраховують по рівнянню Нернста

$$E_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)} = E^\circ_{\text{H}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} \right)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$\text{ЭДС} = E^\circ_{\text{Fe}} - E^\circ_{\text{H}} = 0,77 - 0 = +0,77 \text{ (В)} = \Delta E^\circ_{\text{о/в}}$ (при $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$, $p = 1 \text{ атм.}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$).

Аналіз рівняння Нернста

1. Величина ϵ мірою здатності іонів віднімати електрони від молекул водню або приєднувати електрони до іонів водню.

2. Чим більше значення E^0 даної редокс пари, тим сильнішим окислювачем є її окислена форма і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

3. Більш сильний з двох окислювачів віднімає електрони у більш сильного відновника, причому утворюються більш слабкі окислювач і відновник.

4. Якщо іони водню споживаються при реакції, то таку реакцію слід проводити в кислому середовищі; якщо ж іони водню утворюються в результаті реакції, то їх необхідно пов'язувати лугом, карбонатом, гідрокарбонатом або ацетатом натрію.

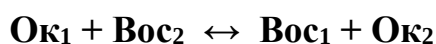
5. Константа рівноваги (Кравн.) Окислювально-відновної реакції повинна бути тим більше, чим більше значення ΔE^0 . Велике значення Кравн. свідчить про те, що реакція протікає практично до кінця.

6. З можливістю зміни напрямку реакції доводиться особливо зважати тоді, коли відповідні окислювально-відновні пари мають близькі значення E^0 .

Напрямок окислювально-відновних реакцій

Розглянемо взаємодію окислювача OK_1 і відновника $Від_2$:

$K_{\text{равн.}}$



$OK_1 + n_1e = Вод_1$ - сполучена пара 1

$Вод_2 - n_2e = ОК_2$ - сполучена пара 2

$$K_{\text{равн.}} = a_{\text{Вод}_1} a_{\text{ОК}_2} / (a_{\text{ОК}_1} a_{\text{Вод}_2}),$$

$$E_1 = E^0_1 + (0,059/n_1) \lg (a_{\text{ОК}_1}/a_{\text{Вод}_1})$$

$$E_2 = E^0_2 + (0,059/n_2) \lg (a_{\text{ОК}_2}/a_{\text{Вод}_2})$$

В точці еквівалентності $E_1 = E_2$, тому

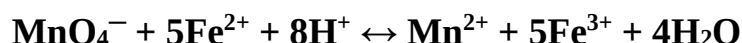
$$E^0_1 - E^0_2 = (0,059/n) \lg (a_{\text{ОК}_2} a_{\text{Вод}_1}/a_{\text{Вод}_2} a_{\text{ОК}_1})$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{(E^0_1 - E^0_2) \cdot n}{0,059}$$

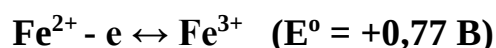
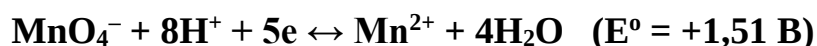
де n - найменше кратне для n_1 і n_2 .

Якщо Кравн. $\gg 1$ - реакція протікає до кінця; якщо Кравн. $\ll 1$ - реакція йде у зворотному напрямку, а якщо Кравн. ≈ 1 - реакція можлива в обох напрямках.

Приклад 1. Розрахувати константу рівноваги реакції:

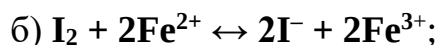
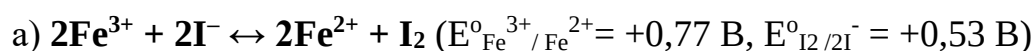


Для того щоб визначити загальне число електронів запишемо рівняння напівреакцій і значення стандартних потенціалів:

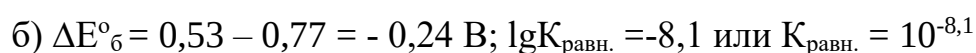
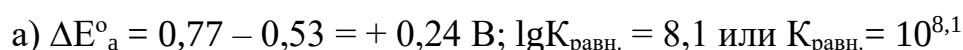


Видно, що $n=5$, тому $\lg K_{\text{равн.}} = (1,51 - 0,77)5/0,059 = 62,7$ і $K_{\text{равн.}} = 5 \cdot 10^{62}$.

Приклад 2. Знайти напрямок протікання реакцій:



Рішення:



Наведені розрахунки значень Краун. показують, що реакція

а) протікає в прямому напрямку оскільки е.д.с. даної реакції величина позитивна, а константа рівноваги значно більше одиниці (Кравн. $\gg 1$). А оскільки для реакції

б) величина е.р.с. менше нуля і Кравн. $\ll 1$, то її перебіг неможливо.

3. Будова комплексних сполук

Поряд із сполуками звичайного типу, таких як AgCl ; CuSO_4 ; HgI_2 та ін., були отримані сполуки та більш складного складу, наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та ін.

Вивчення молекулярних сполук тривалий час гальмувалося, доки у хімію не було введено нові ставлення до валентної зв'язку, вперше висловлені швейцарським ученим Альфредом Вернером (1893 р.). Вони й лягли в основу запропонованого Вернером вчення про комплексні сполуки.

Для пояснення будови сполук вищого порядку А.Вернер ввів у хімію поняття про головну та побічну валентність, про так званий координаційний зв'язок, розширивши саме поняття валентності. Звідси ця теорія дістала назву координаційна.

У більшості комплексних сполук розрізняють внутрішню та зовнішню сфери. Наприклад, у комплексній сполуці $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внутрішню сферу становить групування атомів (комплекс) $[\text{HgI}_4]^{2-}$, а зовнішню сферу – K^+ . Центральний атом чи іон внутрішньої сфери називається комплексоутворювачем, координовані навколо нього молекули чи іони протилежного знака – лігандами (або аддендами). У формулах комплексних сполук внутрішню сферу (комплекс) часто беруть у квадратні дужки.

Число аддендів (іонів, молекул), безпосередньо пов'язаних у внутрішній сфері з комплексоутворювачем, називають координаційним числом. Воно у різних комплексоутворювачів по-різному і залежить переважно як від природи комплексоутворювача і аддендов, і зажадав від умов утворення комплексного сполуки.

Характерне координаційне число

Ag^+ , Au^+ , Cu^+	2	
Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	4	
Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}	4-6	
Sn^{4+}		6
Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	8	

Координаційне число в хімії комплексних сполук має велике значення і для цих сполук характерно тією самою мірою, що й валентність елементів в утворенні простих хімічних сполук.

Ліганди можуть займати у координаційній сфері одне чи кілька місць, тобто з'єднуватися з центральним атомом за допомогою одного або кількох атомів. За цією ознакою розрізняють монодентатні, бідентатні, трідентатні, полідентатні ліганди. Прикладами монодентатних лігандів є іони Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , молекули H_3N , H_2O , CO та ін. До бідентних відноситься, наприклад, молекула етилендіаміну $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Комплекси з полідентатними лігандами називаються хелатними.

4. Класифікація комплексів

За характером електричного заряду розрізняють катіонні, аніонні та нейтральні комплекси. У наближенні іонної моделі заряд комплексу є алгебраїчну суму зарядів частинок, що утворюють його.

Катіонний комплекс можна розглядати як утворений внаслідок координації навколо позитивного іона нейтральних молекул (H_2O , NH_3 та ін): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

В аніонному комплексі в ролі комплексоутворювача виступає атом позитивного ступеня окиснення (або позитивний іон), а лігандами є атоми негативного ступеня окиснення (або аніони): $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$.

Нейтральні комплекси утворюються при координації навколо атома молекул, а також за одночасної координації навколо позитивного іона-комплексоутворювача негативних іонів і молекул $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Електронейтральні комплекси є комплексними сполуками без зовнішньої сфери.

Роль комплексоутворювач може грати будь-який елемент періодичної системи. Відповідно до своєї хімічної природи неметалеві елементи зазвичай дають аніонні комплекси, у яких роль лігандів грають атоми найбільш електронегативних елементів ($\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{K}_3[\text{PS}_4]$).

Здатність до утворення комплексних з'єднань типових металевих елементів слабо виражена. Наявні нечисленні комплексні іони є катіонними ($[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$).

Амфотерні елементи утворюють як катіонні, і аніонні комплекси ($[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

5. Рівноваги в розчинах комплексних сполук

У розчинах комплексних сполук існує система динамічних рівноваг, що залежить від характеру розчиненої речовини та природи розчинника.

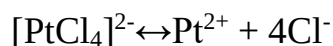
Розчинам комплексних сполук, які стосуються електролітів, властиві динамічні іонні рівноваги, притаманні електролітів, тобто. комплексні сполуки в розчинах схильні до первинної електролітичної дисоціації.

Комплексні солі, що не змінюються в концентрованому розчині, при розведенні поведуться так само, як і прості солі, розпадаючись на іони. Це підтверджується зміною електропровідності розчинів комплексних сполук.

Наприклад, у водному розчині $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ піддається первинній електролітичній дисоціації відповідно до рівняння:



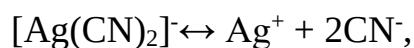
Комплексні іони в розчинах зазнають також вторинної електролітичної дисоціації, її розглядають поза зв'язком з сольватаційними процесами та зображують у вигляді загальноприйнятих простих рівнянь електролітичної дисоціації:



6. Константи нестійкості комплексів

Знаючи концентрацію комплексного іона, наприклад $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ і визначивши концентрацію вільних іонів металу $[\text{Ag}^+]$ і лігандів $[\text{CN}^-]$, можна знайти числову величину константи динамічної рівноваги, що відповідає вторинній електролітичній дисоціації комплексу.

Такі константи називають константами нестійкості, зворотні їм величини називають константами стійкості. Застосувавши закон дії мас до рівноважної системи:



отримаємо:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]},$$

де: $K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$ -- Константа нестійкості.

Чим менша величина константи нестійкості, тим стійкіший комплекс.

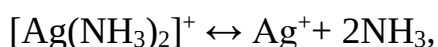
Знаючи величину константи нестійкості даного комплексного іона, можна обчислити концентрацію комплексоутворювача та ліганду.

Числові значення констант нестійкості деяких комплексних іонів наводяться у довідниках.

приклад 1. Обчислити концентрацію комплексоутворювача та ліганду в 1 М розчинах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Рішення: а) Для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Якщо позначимо $[\text{Ag}^+]$ через x , то відповідно до рівняння:



можемо написати:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1 - x; [\text{Ag}^+] = x; [\text{NH}_3] = 2x$$

Підставимо у вираз константи нестійкості значення концентрацій комплексоутворювача $[\text{Ag}^+]$ та ліганду $[\text{NH}_3]$:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{1-x} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}.$$

Через те, що $[\text{Ag}^+]$ у розчині слабкого електроліту дуже мала порівняно з концентрацією комплексного іона, можна значення $1-x$ прирівняти до 1. Тоді отримаємо:

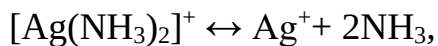
$$4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{5,89 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

З констант нестійкості можна зробити висновок, що міцність різних комплексів не однакова.

Електролітична дисоціація $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ та $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ протікає за рівнянням:



Застосувавши закон дії мас до цих рівноважних систем, отримаємо:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8},$$
$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Порівняння величин показує, що більш стійким є $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, константа нестійкості якого набагато менше константи нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

З рівнянь констант нестійкості комплексів можна зробити такі практичні висновки:

1. Електролітична дисоціація комплексного іона зменшується при додаванні надлишку комплексуючого агента, що зв'язує даний іон комплексне з'єднання. Так, електролітична дисоціація $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ утруднюється зі збільшенням концентрації аміаку в розчині.
2. Посилення електролітичної дисоціації комплексу можна досягти при зменшенні концентрації реагенту, що зв'язує іон комплексне з'єднання.

7. Хелатні комплекси

Молекула органічного ліганду повинна мати певні специфічні угруповання, які забезпечують появу донорно-акцепторного зв'язку, який супроводжується аналітичним ефектом. Ці угруповання називають функціонально-аналітичними групами (ФАГ). ФАГ здатні зв'язуватися з іонами металів, як іонним так і ковалентним зв'язком. Вони, як бачили у раніше наведених прикладах, включають гетероатоми електронегативних р-елементів з неподіленими парами електронів.

В комплексних сполуках ФАГ безпосередньо зв'язуються з центральним

атомом. Щоб вступити в реакцію комплексоутворення, органічний ліганд повинен мати ФАГи, розміщені певним чином. Наприклад, серед двоатомних фенолів сполуки з пара- і мета-положеннями ОН-груп є малоактивними через дальнє розміщення ФАГ, тоді як орто-феноли (пірокатехін) дають міцні комплекси, так як ОН-групи розміщені поруч.

Згідно правила циклів Чугаєва:

1. В комплексоутворення вступають органічні реагенти, які утворюють цикли з іонами металів. Цикли можуть бути 4-, 5-, 6-, 7- і 8-членними.
2. Чим більше циклів утворюється навколо іона металу, тим стійкіша сполука.
3. Якщо в органічному ліганді є групи, які схильні утворювати водневі зв'язки, то вони посилюють міцність комплексу, створюючи додаткові цикли.
4. Підвищена міцність комплексних сполук з полідентатними лігандами називається хелатним ефектом.

На активність органічних лігандів, крім ФАГів впливають інші групи атомів, які змінюють аналітичні властивості продукту реакції (розчинність, інтенсивність забарвлення). Ці групи називають аналітико-активними (ААГ). Властивості ААГ в органічних лігандах відіграють ауксохромні групи, які впливають на систему спряжених π -зв'язків і поглиблюють забарвлення комплексу ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ і т.д.), а також групи, які покращують розчинність

Комплексні сполуки хелатного типу широко розповсюджені в природі, мають велике значення в медицині, застосовуються в якості лікарських засобів.

п

Загальне матеріальне та навально-методичне забезпечення лекції:

- е ✓ комп'ютерна презентація;
- к ✓ ілюстративні матеріали;
- с ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- і ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

С

О

Н

1. Окисно-відновні рівноваги. Використання закону діючих мас до о/в рівноваг.
2. О/в потенціал та рівняння Нернста.
3. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій.
4. Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.
5. Застосування окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії.
6. Будова комплексних сполук.
7. Кількісні характеристики стійкості комплексних сполук.
8. Комплексні сполуки в аналітичній хімії. Фактори, що впливають на комплексоутворення.
9. Застосування комплексних сполук з метою знаходження, розділення та маскувння іонів.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є.Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
8. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 3

Тема: Введення в кількісний аналіз. Гравіметричний аналіз. Застосування гравіметрії для аналізу лікарських речовин. Титриметричні методи аналізу. Розрахунки у титриметричному аналізі.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: ознайомити студентів з загальними поняттями кількісного аналізу, його класифікацією, помилками, які можуть виникнути в ході аналізу.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, точність, відтворюваність, гравіметрія, титриметрія, хімічний аналіз, інструментальний аналіз.

План і організаційна структура лекції:

1. Кількісний аналіз
2. Класифікація похибок
3. Правильність, відтворюваність і точність аналізу
4. Титриметричний аналіз
5. Класифікація титриметричних методів
6. Загальна характеристика гравіметричного аналізу
7. Класифікація методів гравіметричного аналізу
8. Метод осадження
9. Застосування гравіметричного аналізу

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Кількісний аналіз

Кількісний аналіз забезпечує кількісне визначення компонентів, які були знайдені в результаті якісного аналізу. Він дає можливість визначати молекулярний та елементний склад речовини, що аналізується, або вміст окремих компонентів. Кількісний аналіз може бути повним, коли визначається вміст усіх елементів, іонів і сполук. Іноді визначають лише окремі елементи чи іони, або форму, у якій даний елемент знаходиться в аналізуємій речовині (наприклад нітроген у нітратній, нітритній, ціанідній і інших формах).

В залежності від задачі аналізу може визначатися вміст основної речовини (наприклад вміст CaO у вапняку), або вміст домішок. Велике значення приділяють вмісту мікро домішок, особливо при аналізі навколишнього середовища. Таким чином кількісний аналіз можна характеризувати як сукупність методів, які дозволяють з необхідною точністю

визначати кількісний склад окремих складових, речовини, що аналізується, або кількісний вміст мікро домішок.

За вимірюваною властивістю речовини методи кількісного аналізу класифікують на хімічні, фізичні і фізико-хімічні.

Хімічні методи аналізу базуються на хімічних реакціях, при проведенні яких виникає аналітичний сигнал (маса осаду - ваговий аналіз, об'єм реактиву – об'ємний аналіз). До хімічних методів кількісного аналізу відносять: ваговий аналіз (гравіметрія), об'ємний аналіз (волюмометрія, титриметрія) і об'ємний газовий аналіз. Останній в сучасній практиці хімічного аналізу майже не застосовується.

Фізичні методи засновані на існуванні залежності між вмістом речовини, що аналізують і фізичними властивостями проби (вимірювання інтенсивності випромінювання, електричної провідності та інше).

В фізико-хімічних методах проводять хімічну реакцію, за ходом якої стежать фізичними методами.

Традиційно фізичні і фізико-хімічні методи об'єднують під загальною назвою інструментальні методи аналізу (фотометрія, потенціометрія, емісійний спектральний аналіз, люмінесцентний та інші). Хімічні і інструментальні методи мають свої позитивні властивості і недоліки.

Хімічні методи точні (відносна похибка 0,5-1,0%), дешеві, не потребують використання спеціального обладнання. Але вони не експресні (довготривалі), трудомісткі, потребують багато часу на підготовку проби для аналізу і характеризуються малою чутливістю. При їх використанні часто потребується концентрування і маскування. Інструментальні методи мають велику чутливість (низька межа виявлення), експресні (іноді 2-3 хвилини), можуть використовуватися іноді без спеціальної підготовки проби, але потребують спеціального обладнання, висококваліфікованого персоналу і мають порівняно низьку точність (до 50% в залежності від методу і вмісту аналізованої речовини).

2. Класифікація похибок

Метрологія (від грец. metron – міра, logos – навчання) – наука про виміри і методи досягнення їх єдності і необхідної точності. На стику прикладної математики і експериментальної хімії виникла нова галузь науки – хеометрика. Хеометрика вивчає методи визначення похибок, планування експерименту, розпізнавання образів.

Похибкою виміру називають відхилення результату виміру від істинного значення вимірюваної величини. Істинний вміст компонента в пробі невідомий внаслідок похибки аналізу. В практиці замість істинного використовують так званий дійсний (достовірно встановлений) вміст, рівний середньому арифметичному декількох паралельних визначень.

Похибки класифікують:

1. За способом виразу: абсолютні – дійсний вміст аналізованого компонента в пробі; відносні

2. За характером прояву:

2.1. Систематичні похибки. Вони залишаються постійними при повторних вимірах або закономірно змінюються. Знак похибки не змінюється.

2.2. Випадкові похибки. При повторних вимірах вони змінюються випадковим чином.

2.3. Грубі промахи. Отримана похибка істотно перевершує очікувану за даних умов. Грубі промахи виникають внаслідок грубих помилок аналітика – втрата осаду при зважуванні, розливання розчину з осадом при фільтруванні і т.д.

3. За способом обробки результатів паралельних визначень: – середні арифметичні; – середні квадратичні.

Систематичні похибки

Їх джерела досить численні. По характеру прояву виділяють постійні систематичні похибки, вони зберігають своє значення тривалий час і зустрічаються найбільш часто. Прогресивні систематичні похибки безупинно зростають або зменшуються.

Джерела систематичних похибок:

- інструментальні похибки, пов'язані з використанням в аналізі різних приладів. Застосовувані в практиці прилади характеризуються певним класом точності, і часто вдається знизити інструментальну похибку визначення при використанні приладів з більш високим класом точності. Джерелом інструментальної похибки можуть бути: – неперевірені важки; – некалібрований мірний посуд; – зміщення призми спектрофотометра; – темновий струм фотоелементів і т.д.

Ці похибки можна істотно зменшити введенням поправок, які знаходять при калібруванні або порівнянні отриманих результатів з показаннями іншого приладу, який має більш високий клас точності і меншу інструментальну похибку. Перевірка вимірювальних та інших приладів здійснюється метрологічною службою на законодавчій основі.

2. Методичні похибки (похибки методу): – розчинність осаду при промиванні; – нестійкість розчинів, що фотометрують, у часі; – реакція протікає не повністю і ін.

3. Брудні реактиви.

4. Оперативні або суб'єктивні похибки, які пов'язані з операціями, виконуваними в ході аналізу, і залежать, головним чином, від кваліфікації аналітика. Якщо аналітик погано розрізняє кольори, то при титруванні з кольоровими індикаторами він завжди буде перетитровувати розчини.

5. Похибка упередження. При повторних визначеннях аналітик із двох рівно імовірних показань приладу вибере те значення, що знаходиться ближче до попереднього результату.

Систематичні похибки повинні бути виявлені і враховані в першу чергу, оскільки оцінка випадкової похибки має сенс під час відсутності систематичної похибки або якщо вона перевищує систематичну.

Прийоми виявлення систематичної похибки (способи перевірки правильності)

1. Виконання аналізу незалежним методом. Якщо будуть отримані однакові результати двома або декількома незалежними методами, можна вважати, що систематична похибка відсутня і результати аналізу правильні.

2. Проведення холостого дослід. Значення аналітичного сигналу, отриманого в результаті холостого дослід, часто характеризує систематичну похибку, і для одержання правильного результату його звичайно віднімають від аналітичного сигналу проби.

3. Метод «введено-знайдено».

4. Аналіз стандартного зразка з атестованими вмістами визначуваних компонентів. Отримані результати аналізу зіставляються з паспортними даними стандартного зразка.

Стандартні зразки – це різні матеріали, вміст визначуваних компонентів у яких відомий з високим ступенем точності. Виділяють державні стандартні зразки (ДСЗ) і стандартні зразки підприємств (СЗП).

Вимоги до стандартних зразків:

1. Вміст елементів, що еталонують, не повинен відрізнятися від дійсного вмісту.

2. При зберіганні протягом тривалого часу склад стандартних зразків не повинен змінюватися.

3. Стандартний зразок повинен мати високу однорідність хімічного складу по всій масі. Однорідність доводять спеціальними дослідженнями. Атестацію ДСЗ проводять у декількох високоавторитетних лабораторіях з використанням різних методів. Аналіз виконують аналітики вищої кваліфікації.

Випадкові похибки

У появі похибок даного типу відсутні які-небудь закономірності. Існування випадкових похибок проявляється, наприклад, у тім, що результати паралельних визначень завжди трохи відрізняються один від одного. Ці похибки обробляють на основі теорії вірогідності і математичної статистики.

3. Правильність, відтворюваність і точність аналізу

Систематична похибка визначає найважливіше поняття – правильність, а випадкова похибка – відтворюваність.

Правильність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість до нуля систематичної похибки.

Збіжність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість один до одного результатів вимірів, виконуваних в однакових умовах.

Відтворюваність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість один до одного результатів вимірів, виконуваних у різних умовах (у різний час, різними методами, різними аналітиками і т.д.).

4.Титриметричний аналіз

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, який полягає у вимірюванні об'ємів розчинів двох реагуючих речовин у момент їх стехіометричності, при умові, що концентрація одного з розчинів відома.

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву стандартні. Вони поділяються на первинні та вторинні.

Первинними стандартами називають розчини, які готують з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу та які не змінюють свою концентрацію довгий час.

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні;
- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції;
- бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку речовини, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як натрію тетраборат, щавлева кислота, магнію сульфат та деякі інші.

Стандарт-титр (фіксанал) – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно вимірний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з наведених вище умов. Їх готують з 38 приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом.

Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву аліквотна частина або аліквота.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину (титранту) по краплинах до розчину визначуваної речовини називається титруванням. Момент закінчення реакції має назву точка стехіометричності (т.с.). Титрують до того моменту, поки від однієї краплини титранту з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута кінцева точка титрування.

При цьому дотримується рівність: $C_1V_1 = C_2V_2$,

де C_1 та C_2 – молярні концентрації еквіваленту титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати: 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатору або без індикатору; 2)

інструментально – за допомогою приладів з відповідними детекторами. Обрана хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам: – можливість реєстрування аналітичного ефекту реакції; – відсутність побічних реакцій; – кількісна взаємодія між компонентами реакції; – висока швидкість проходження реакції.

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу поділяються на відповідні групи згідно з назвою титранту

При вивченні титриметричних методів кількісного аналізу, необхідно засвоїти основні поняття титриметрії. До них відносяться поняття про стандартні (робочі) розчини і способах вираження їх концентрації.

Слід звернути увагу на вимоги до хімічних реакцій, використовуваним в даному методі титрування і способи індикації кінцевої точки титрування (к.т.т.), а також на відмінність між к.т.т. і точкою еквівалентності (Т.Е.).

Важливо вміти проводити розрахунки для побудови теоретичних кривих титрування, аналізувати становище Т.Е. щодо лінії нейтральності, симетричність кривої титрування, величину стрибка титрування і правильно підбирати індикатор.

Необхідно розібратися в природі використовуваних індикаторів, в таких поняттях як показник титрування (pT), інтервал переходу забарвлення індикатора, в областях їх використання.

Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу полягає у встановленні моменту еквівалентності при взаємодії розчинів визначається речовини і реагенту, який носить назву титранту. Для цієї мети до точно відміряному об'єму розчину визначається речовини по краплях додають титрант і фіксують момент, коли обидві речовини опиняться в еквівалентному по відношенню один до одного кількості (точка еквівалентності).

За обсягом стандартного розчину, витраченого на повне протікання реакції, обчислюють вміст визначається компонента. Тому титриметрія називають також об'ємним методом аналізу.

Точка еквівалентності - це момент, титрування, коли досягається еквівалентну ставлення реагуючих компонентів - визначається речовини і реагенту.

Кінцева точка титрування - це момент закінчення титрування з обраним індикатором. Оскільки практично неможливо підібрати індикатор, який змінює своє забарвлення в точці еквівалентності, то момент закінчення титрування не збігається з моментом стехіометричності хімічної взаємодії.

Вимоги до хімічних реакцій

1. Швидкість і стехіометричність хімічної взаємодії.
2. Відсутність побічних реакцій.
3. Можливість фіксування к.т.т.
4. Практична необоротність.

5. Класифікація титриметричних методів

За типом хімічної реакції титриметрические методи поділяються на:

- 1) кислотно-основні, комплексометрического і осаджувальні (в основі лежать реакції обміну або осадження іонів);
- 2) окислювально-відновні (в основі лежать реакції з перенесенням електронів).

За способом титрування розрізняють:

1) пряме титрування - безпосереднє титрування обумовленою складовою частини аналізованого об'єкта стандартним розчином відповідного реагенту. Цей спосіб застосовується в тому випадку, коли використовувані хімічні реакції повністю задовольняють, пропонованим до них вимогам.

2) звернене титрування - відміряний об'єм стандартного розчину реагенту титрують розчином визначається речовини. Застосовується в тих випадках, якщо пряме титрування неможливо. Прикладом може служити титрування нітрит-іонів в кислому середовищі розчином перманганату калію.

3) зворотне титрування (титрування за залишком) - титрування не прореагував речовини, яке додано до аналізованого розчину у вигляді надлишку стандартного розчину реагенту 1; через деякий час, необхідний для

закінчення реакції, надлишок реагенту 1 визначають прямим титруванням за допомогою стандартного розчину реагенту 2.

Наприклад, хлорид-іони осаджують, додаючи стандартний розчин нітрату срібла, надлишок якого потім оттитровивають стандартним розчином тіоціанат натрію за схемою:



станд. 1



станд. 2

Метод застосовують при повільно протікають реакціях між визначуваною речовиною і титрантом

4) замісне титрування - до аналізованого розчину додають точну кількість допоміжного реагенту, з яким визначається речовина утворює еквівалентну кількість нової речовини - заступника, який і визначають прямим титруванням за допомогою підходящого реагенту. Метод використовують, якщо визначається речовина не взаємодіє з титрантом або реакція не стехіометрична. Наприклад, аміак в солях амонію визначають за схемою:



5) умножаюче (мультиплікативне) титрування: при безпосередньому титруванні малих кількостей речовин витрачаються дуже малі обсяги розчину реагенту, помилка титрування при цьому досить висока. Витрата титранту можна збільшити шляхом застосування умножительної реакції. Наприклад, при необхідності визначення малих кількостей йодид-іонів їх попередньо окислюють хлорного водою до йодату:



Надлишок хлору видаляють кип'ятінням, охолоджують, додають йодид калію і сірчану кислоту:

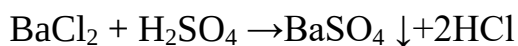


6. Загальна характеристика гравіметричного аналізу

Загальне поняття про гравіметричний аналіз

Гравіметричний (ваговий) аналіз, або гравіметрія - це один з методів кількісного аналізу, заснований на визначенні маси компонента, що шукається, аналізованого зразка шляхом вимірювання - точного зважування - маси стійкого кінцевого речовини відомого складу, в яке повністю переведений даний визначається компонент.

Так, при гравіметричному визначенні сірчаної кислоти у водному розчині до цього розчину додають водний розчин солі барію (наприклад, хлориду барію BaCl_2). Випадає малорозчинний у воді білий осад сульфату барію:



Осад проводять у таких умовах, в яких практично весь сульфат-іон переходить в осад BaSO_4 з найбільшою повнотою — кількісно, з мінімальними втратами (наприклад, внаслідок незначної, але все ж таки наявної розчинності сульфату барію у водному розчині). Осад сульфату барію відокремлюють від маточного розчину, промивають для видалення розчинних домішок, висушують, прожарюють для видалення летючих домішок сорбованих і зважують у вигляді чистого безводного сульфату барію на аналітичних вагах. Знаючи масу отриманого сульфату барію, розраховують масу сірчаної кислоти у вихідному аналізованому розчині.

Інший приклад — гравіметричне визначення хініну гідрохлориду у лікарському препараті. Точну наважку препарату хініну гідрохлориду (близько 0,5 г) розчиняють у воді, додають розчин лугу NaOH . Гідрохлорид хініну перетворюється на хінін. Хінін, що утворився, екстрагують хлороформом. Відокремлюють хлороформний шар, що містить хінін, відганяють хлороформ. Залишок, що складається з чистого хініну, висушують, зважують та розраховують вміст хініну у вихідному зразку хініну гідрохлориду.

Гравіметрія - класичний метод кількісного хімічного аналізу, один із перших, ґрунтовно розроблених кількісних методів хімії. Як зазначалося раніше, гравіметричні методи мають простоту виконання, хорошу відтворюваність, високу точність, хоча нерідко вони трудомісткі і тривалі. Гравіметрія – фармакопейний метод аналізу. Розроблено численні способи та методики гравіметричного визначення хімічних елементів та їх сполук.

7. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Відповідно до поширеної класифікації гравіметричних методів, за способом відділення визначається компонента розрізняють: методи осадження, відгону, виділення, термогравіметричні методи (термогравіметрія). Останню групу методів іноді відносять до інструментальних.

Методи осадження. Сутність їх полягає в наступному. Визначається компонент розчину вступає в хімічну реакцію з реагентом - осаджувачем, що додається, утворюючи малорозчинний продукт - осад, який відокремлюють, промивають, висушують (при необхідності прожарюють) і зважують на аналітичних вагах. Прикладами можуть бути визначення сульфат-іонів або катіонів барію у формі сульфату барію BaSO_4 визначення масової частки заліза в розчинних солях заліза, засноване на осадженні заліза(III) у формі гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з подальшим його відділенням і прожарюванням до оксиду Fe_2O_3 ; визначення кальцію шляхом осадження його у формі оксалату кальцію $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або з подальшим зважуванням $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або безводного CaC_2O_4 , або переведенням в карбонат CaCO_3 , оксид CaO , сульфат CaSO_4 ; визначення нікелю у формі бісдиметилгліоксиму нікелю(II) NiL_2 де L - одноразово депротонований залишок диметилгліоксиму $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ -і т.д.

Методи відгонки. Визначаємий компонент виділяють з аналізованої проби у вигляді газоподібної речовини і вимірюють або масу відігнаної речовини (прямий метод), або масу залишку (непрямий метод).

Так, при визначенні вмісту CO_2 в карбонаті кальцію CaCO_3 методом відгонки аналізований зразок (наважку) карбонату кальцію розчиняють у кислоті:



Діоксид вуглецю, що виділяється, кількісно поглинають і вимірюють його масу зі збільшенням загальної маси поглинача.

Прямий метод відгону застосовують для визначення вмісту води в аналізованих зразках, наприклад, у лікарських препаратах (фармакопейний метод). Для цього скляну колбу місткістю 250-500 мл, з'єднану зі зворотним холодильником і градуйованим приймачем для збору рідкого конденсату, вносять навішенню аналізованої проби масою 10-20 г, додають 100 мл толуолу або ксилолу і кип'ятять вміст колби. Вода, присутня в аналізованій пробі, повільно випаровується при кип'ятінні суміші і потім конденсується у зворотному холодильнику, стікаючи краплями в приймач. Після закінчення відгону води та охолодження приймача до кімнатної температури вимірюють обсяг зібраної в приймачі води і, враховуючи її щільність, розраховують масу відігнаної води. Знаючи масу води та масу вихідної проби, розраховують вміст води в аналізованому зразку.

Непрямі методи відгону широко застосовують для визначення вмісту летких речовин (включаючи слабозв'язану воду) у лікарських препаратах, вимірюючи втрату маси зразка аналізованого при його висушуванні в термостаті (в сушильній шафі) при фіксованій температурі. Конкретні умови (температура, тривалість висушування і т. д.) визначаються природою об'єкта, що аналізується, і вказуються в методиці аналізу.

У типовому експерименті для проведення аналізу наважку (близько 0,5-1,0 г) аналізованого зразка, зважену на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,0002$ г, поміщають у сухий (попередньо зважений) бюкс або тигель, вносять у термостат сушильний шафа) і витримують протягом приблизно двох годин при заданій температурі (часто близько 100-110 ° С), при якій видаляються пари слабозв'язаної води і летких речовин. Потім бюкс (тигель) швидко

переносять в екзикатор з осушувачем, охолоджують, витримуючи 30-50 хв при кімнатній температурі, після чого бюкс (тигель) зважують разом із вмістом на аналітичних терезах.

Описану операцію повторюють, поміщаючи знову зразок в термостат (сушильна шафа) вже на менш тривалий час - близько години. Повторні операції проводять до досягнення постійної маси бюкса (тигеля) із зразком. Аналіз зазвичай закінчують тоді, коли різниця між двома останніми зважуваннями не перевищує похибки зважування на аналітичних вагах, тобто $\pm 0,0002$ р.

У ряді випадків висушування проводять у вакуумі, іноді при кімнатній температурі в екзикаторі (або у вакуум-екзикаторі) над осушувачем.

Описаний спосіб визначення втрати маси при висушуванні є одним з найбільш поширених методів контролю якості хімічних речовин. Він простий за виконанням, універсальний і систематично використовується (у різних варіантах) при аналізі багатьох десятків і сотень лікарських препаратів у контрольно-аналітичних лабораторіях.

Нижче як приклади перераховані лише деякі лікарські препарати (в основному субстанції), для яких визначення втрати маси при висиханні непрямим методом відгону є одним з обов'язкових фармако-пейних тестів (у дужках вказані температура (у градусах Цельсія) витримування до постійної маси, у ряді випадків додаткові умови, а також допустима норма втрати маси у відсотках): адреналіну гідротартрат (кімнатна температура, у вакуум-екзикаторі над сірчаною кислотою, втрата маси не більше 0,5%), акрихін ($105-110^{\circ}$, < 8), аміназин ($100-105^{\circ}$, < 0,5), анальгін ($100-105^{\circ}$, < 5,5), барбаміл ($100-105^{\circ}$, < 1,5), вінілін ($90-95^{\circ}$, 4 години, < 15), вітамін В2 - рибофлавін ($100-105^{\circ}$, < 1,5), вітамін В6 - піридоксину гідрохлорид ($100-105^{\circ}$, < 0,5), вітамін В12 - ціанкобаламін (у вакуумі при 105° і 5 мм рт.ст. $100-105^{\circ}$, < 0,5), дегідрохолевої кислоти таблетки по 0,2 г (у вакуумі при 110° і 15 мм рт. ст., < 8,5), дибазол ($70-80^{\circ}$, < 1,5), димедрол ($100-105^{\circ}$, < 0,5), желатин медичний ($100-110^{\circ}$, < 16), ізоніазид ($100-105^{\circ}$, < 0,5), кальцію лактат (120° , < 30), кодеїн

(100-105 °, <6), кодеїну фосфат (100-105 °, <7,0), кодеїну гідрохлорид (100- 105 °, <0,5), кофеїн (80 °, <0,5), ланолін безводний (100-105 °, <1), мезатон (100-105 °, <0,5), метилтестостерон (100-105) °, <1), метіонін (100-105 °, <0,5), нафтизин (100-105 °, <0,5), нікотинамід (100-105 °, <0,5), нікотинова кислота (100-105 °, <0,5), парацетамол (100-105 °, <0,5), прегнін (100-105 °, <0,5), преднізон (100-105 °, <0,5), рутин (135 °, 6 - 9%), сарколізин (100-105 °, <6), сульгін (100-105 °, 5-8), тетрацикліну гідрохлорид (60 °, у вакуумі при 5 мм рт. ст., 3 години, <2), теобромін (100-105 °, <0,5), теофілін (100-105 °, <9,5), фенацетин (100-105 °, <0,5), фталазол (100- 105°, <1.6), фтивазид (120°, <7), фурадонін (100-105°, <7,5), хініну дигідрохлорид (100-105°, <3), ефедрину гідрохлорид (100-105°, < 0,5).

Наведене вище вражаюче число прикладів дозволяє судити про масштаб практичного використання непрямих методів відгону, різноманітність варіювання умов, зразковий вміст летких домішок у типових лікарських препаратах, що піддаються аналізу при контролі їх якості.

Методи відгону іноді застосовують у поєднанні з екстракцією. Визначальний компонент вилучають з водного розчину органічним екстрагентом (наприклад, хлороформом) в органічну фазу, яку потім відокремлюють від водної фази. Органічний розчинник (екстрагент) відганяють та зважують отриманий сухий залишок. Так аналізують ряд лікарських препаратів, наприклад, хініну гідрохлорид, хініну дигідрохлорид, натрієві солі барбітуратів, тіопентал натрію та ін.

Розрахунок оптимальної маси вихідної наважки у непрямому методі відгону. У непрямому методі відгону, який, як показано вище, широко застосовується для визначення вмісту летких речовин в аналізованому зразку, при виборі оптимальної маси вихідної наважки для аналізу зазвичай виходять з того, щоб відносна (відсоткова) помилка визначення не перевищувала $\pm 0,2\%$ за умови зважування зразка на аналітичних терезах до і після втрати маси. Масу m вихідної наважки беруть такою, щоб як маса летких речовин, що

видаляються, так і маса залишку після їх видалення була б не менше 0,1 г. При цьому умови мінімальну масу m вихідної наважки розраховують за формулою:

$$m = m(X) \cdot 100\% / W(X),$$

де $t(X)$ - маса летких речовин, що видаляються X , рівна $\sim 0,1$ г;

$W(X)$ - масова частка (у відсотках) летких речовин X у наважці m , що не перевищує $\sim 50\%$; $W(X) < 50\%$.

Приблизне значення $W(X)$ має бути відоме.

На практиці іноді для визначення втрати маси летких речовин в об'єктах, що містять навіть близько 0,5% (масова частка) компонентів, що видаляються при висушуванні, беруть навішення аналізованого зразка з невеликою масою близько ~ 1 г. Так надходять, наприклад, у фармакопейному аналізі при контролю якості лікарських препаратів на вміст летких домішок та вологи.

Методи виділення. Визначаємий компонент виділяють (зазвичай з розчину), наприклад, при електролізі на одному з електродів (електрогравіметричний метод). Потім електрод з речовиною, що виділилася, промивають, висушують і зважують. За збільшенням маси електрода з речовиною знаходять масу речовини, що виділилася на електроді. Так аналізують сплави золота і міді: сплав переводять у розчин і після відділення золота визначають мідь(II), що залишилася в розчині, електрогравіметрично.

Термогравіметричні методи. Ці методи засновані на вимірі маси аналізованої речовини при її безперервному нагріванні в заданому температурному інтервалі (найчастіше від кімнатної температури до заданої). Вимірювання зазвичай проводять на спеціальних приладах — дериватографах, забезпечених спеціальними термовагами безперервного зважування, електропідігрівом для нагрівання зразка, термопарами для вимірювання температури, еталоном для порівняння і самописцем, який безперервно записує зміну маси речовини, що нагрівається.

У типовому експерименті наважку аналізованої речовини поміщають у платиновий тигель (або тигель з іншого матеріалу), що знаходиться на термовагах безперервного зважування всередині дериватографа, і нагрівають

тигель з вмістом із заданою швидкістю підвищення температури. Зміна маси аналізованого зразка автоматично фіксується на папері самописцем у вигляді кривої зміни маси – термогравіграми в координатах час (найчастіше) або температура (вісь абсцис) – втрата маси (вісь ординат) – див. нижче рис. 7.1. Нагрівання здійснюють або на повітрі або в атмосфері інертного газу, наприклад азоту.

Більшість речовин під час нагрівання піддаються тим чи іншим термічним перетворенням — може відбуватися зневоднення, плавлення, ізомеризація, розкладання, окислення тощо. буд. залежно від природи речовини, температури, складу атмосфери, де здійснюється нагрівання. Ці термічні перетворення, як правило, відбуваються не безперервно, а східчасто, у дуже вузькому температурному інтервалі, лише при досягненні деякої температури. Термічні перетворення часто супроводжуються зміною маси речовини (за винятком плавлення, ізомеризації тощо процесів, що протікають без зміни маси). Зміна маси аналізованого зразка записується самописцем у вигляді більш-менш чіткого ступеня на термогра-віграмі. Таких щаблів може бути кілька. Після закінчення експерименту визначають зміну маси на кожному ступені термічних перетворень та інтерпретують природу термічних ефектів - проводять розшифровку термогравіграм. Дуже часто таким шляхом визначають вміст води та інших складових в речовині, що аналізується.

Зазвичай одночасно із записом термогравіграм (криві ТГ) самописець дериватограф фіксує також криву зміни температури (криву Т); криву реєстрації теплових ефектів (ендотермічних та екзотермічних), що супроводжують термічні перетворення як зі зміною, так і без зміни маси (криву ДТА — диференціально-термічного аналізу, або просто термограму), диференціальну термогравіметричну криву зміни маси (криву ДТГ); іноді фіксуються деякі інші криві, що характеризують динаміку термічних перетворень. У цілому нині таке дослідження називають термічним аналізом (зазначимо, що у фізичної хімії під термічним аналізом мають на увазі також отримання термічних кривих, якими будують діаграми плавкості).

При розшифровці термогравіграм часто отримують ІЧ-спектри поглинання вихідної аналізованої речовини та продуктів її термічних перетворень. Спочатку отримують ІЧ-спектр поглинання вихідної речовини, термограму і термогравіграму цієї речовини, а також ІЧ-спектр поглинання кінцевого продукту термічних перетворень - залишку в тиглі після завершення процесу нагрівання та подальшого охолодження до кімнатної температури. По термограмі та термогравіграмі визначають наявність термoeфектів та відповідні їм температури. Потім в окремих експериментах здійснюють нагрівання вихідної речовини до температури того чи іншого зафіксованого на термограмі ефекту або безпосередньо в деривато-графі, або в термостаті (в сушильній шафі) до постійної маси (при температурі даного термoeфекту), після чого залишок охолоджують до кімнатної температури та записують його ІЧ-спектр поглинання. За отриманими спектрами судять про те, яка речовина утворюється на тому чи іншому ступені термічних перетворень.

Термогравіметричні методи найчастіше використовують для аналізу неорганічних та координаційних сполук, наприклад, для визначення вмісту води, рідше - в аналізі органічних речовин.

8. Метод осадження

Метод осадження - один з найпоширеніших і ґрунтовно розроблених у гравіметричному аналізі.

Основні етапи гравіметричного визначення

До основних етапів гравіметричного аналізу в методі осадження в загальному випадку належать такі:

- розрахунок маси наважки аналізованої проби та обсягу (або маси) осадника;
- зважування (взяття) наважки аналізованого зразка;
- розчинення наважки аналізованого зразка;
- осадження, т. е. одержання форми обумовленого компонента;
- фільтрування (відокремлення осаду від маточного розчину);
- промивання осаду;

- висушування та (за потреби) прожарювання осаду до постійної маси, тобто. отримання гравіметричної форми, зважування гравіметричної форми;
 - розрахунок результатів аналізу, їх статистична обробка та подання.
- Розглянемо коротко кожен з цих операцій.

Розрахунок маси наважки аналізованої проби та об'єму (маси) осаджувача

Маса наважки, призначена для аналізу і, отже, для зважування на аналітичних вагах, береться не довільно. Якщо маса наважки взята дуже малою, то відносні втрати при наступних операціях можуть призвести до помітної відносної помилки аналізу. Якщо, навпроти, наважки взято занадто, то при отриманні форми утворюється значна маса осаду, що ускладнює його фільтрування і промивання, сприяє співосадженню з розчину значних кількостей домішок, збільшує тривалість аналізів і витрату реактивів. Тому потрібно оцінити оптимальну масу наважки. При розрахунку оптимальної маси наважки аналізованої речовини враховують можливу масову частку визначеного компонента в аналізованій пробі та гравіметричній формі, масу гравіметричної форми, систематичну помилку зважування на аналітичних вагах (звичайно $\pm 0,0002$ г), характер одержуваного осаду - аморфний, дрібнокрист великокристалічний.

Часто виходять із того, щоб відносна помилка гравіметричного аналізу не перевищувала $\pm 0,2\%$. Використовують такі методики аналізу, при яких основний внесок у помилку аналізу вносить похибку зважування на аналітичних вагах, тоді як помилки, пов'язані з розчинністю осаду в маточному розчині, з втратами при його промиванні були б менше похибки зважування на аналітичних вагах.

Відносна помилка ε зважування на аналітичних вагах визначається співвідношенням

$$\varepsilon = \Delta m \cdot 100\% / m,$$

де $\Delta m = 0,0002$ г, m - наважка аналізованої речовини в грамах. Оскільки відносна помилка гравіметричного аналізу не повинна перевищувати по

абсолютній величині 0,2%, а вона визначається відносною похибкою зважування, тобто $= 0,2\%$ (не більше). Тоді,

$$0,2\% = 0,0002 \cdot 100\% / m.$$

Отже, оптимальна маса m наважки, при якій припустима відносна помилка гравіметричного аналізу не більше $\pm 0,2\%$, повинна бути не менше ніж

$$m = 0,0002 \cdot 100\% / 0,2 = 0,1 \text{ г.}$$

Звичайно, чим більше маса m , тим менша відносна помилка аналізу. Однак брати занадто велику наважку не рекомендується з причин, згаданих вище.

У методі осадження зважують не тільки вихідну наважку визначаємої речовини, але і кінцеву наважку гравіметричної форми, маса якої у відповідності з викладеним вище також повинна бути не менше 0,1 г. Цю умову необхідно мати на увазі при розрахунку маси вихідної наважки аналізованої речовини.

На практиці при розрахунку оптимальної маси вихідної наважки виходять із того, щоб оптимальна маса кінцевої гравіметричної форми була б не менше 0,1 г.

В результаті узагальнення численних досліджень було рекомендовано задавати оптимальну масу гравіметричної форми наступної:

для об'ємних аморфних осадів - близько 0,1 г,

для кристалічних осадів – від 0,1 до 0,5 г (для легких осадів – від 0,1 до 0,2 г, для важких осадів – від 0,4 до 0,5 г).

Знаючи необхідну масу гравіметричної форми, її склад, а також зразковий зміст обумовленого компонента у вихідній пробі, що аналізується, можна розрахувати масу вихідної наважки в кожному конкретному випадку.

Зазвичай маса вихідної наважки вказується у методиці аналізу.

У загальному випадку нижню межу оптимальної маси вихідної наважки аналізованої речовини (у грамах) розраховують за формулою:

$$m = \frac{100m(\Gamma\Phi)F}{\dots}$$

$$W(X)$$

де $m(\Gamma\Phi)$ - маса гравіметричної форми в грамах; F - гравіметричний фактор (фактор перерахунку, аналітичний множник), $W(X)$ - масова частка (в %) визначається компонента в аналізованій речовині.

Гравіметричний фактор F чисельно дорівнює масі обумовленого компонента у грамах, що відповідає одному граму гравіметричної форми.

Гравіметричний фактор розраховується як відношення молярної маси $M(X)$ визначається компонента X до молярної маси гравіметричної форми $M(\Gamma\Phi)$, помножене на число n молей визначається компонента, з якого виходить один моль гравіметричної форми:

$$F = nM(X)/M(\Gamma\Phi)$$

Розрахунок кількості (об'єму або маси) осаджувача ведуть з урахуванням можливого вмісту визначеного компонента в аналізованій пробі. Для збільшення півноти виділення осаду застосовують помірний надлишок осадника. Великий надлишок осадника брати не рекомендується, щоб уникнути забруднення осаду надлишковим осадником. Якщо осад летючий - видаляється при нагріванні осаду (наприклад, осад - розчин HCl), то беруть двох-триразовий його надлишок в порівнянні зі стехіометричним (тобто відповідним рівнянню реакції утворення осаду). Якщо осад нелетучий (наприклад, розчин хлориду барію BaCl_2), беруть його менший надлишок — приблизно півторакратний.

Основні вимоги до осаджувача.

1) Осаджувач повинен бути специфічним, селективним по відношенню до осаду іону.

2) Осаджувач може бути по можливості летючим, тобто. повинен легко видалятися при нагріванні або прожарюванні форми, що осаджується.

Так, наприклад, катіони барію осідають з водного розчину у формі сульфату барію при додаванні розчину сірчаної кислоти, розчинів сульфатів натрію, калію та інших розчинних сульфатів. Домішки сорбованої осадом сірчаної кислоти видаляються при наступному нагріванні та прожарюванні

осаду сульфату барію, тоді як сорбовані домішки сульфатів натрію або калію не видаляються. Тому для осадження барію у вигляді сульфату барію слід застосовувати розчин сірчаної кислоти, а не розчини сульфатів металів.

До найважливіших неорганічних осадників відносяться розчини HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NH_4OH , AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та ін.

Як органічні осадники застосовують розчини диметилгліоксиму, 1-нітрозо-2-нафтола, 8-оксихіноліну, щавлевої кислоти і т.д.

Застосування органічних осаджувачів, що утворюють з катіонами металів стійкі внутрішньокмплесні сполуки, має ряд переваг у порівнянні з використанням типових неорганічних осадників.

1) Внутрішньокмплесні сполуки металів, як правило, мають незначну розчинність у воді, що забезпечує високу повноту осадження обумовленого катіону металу.

2) Адсорбційна здатність осадів внутрішньокмплесних сполук, що мають молекулярну кристалічну решітку, нижче адсорбційної здатності неорганічних осадів з іонною структурою. Тому осади внутрішньокмплесних сполук адсорбують з розчину менше домішок і виходять чистішими.

3) Можливе селективне або навіть специфічне осадження того чи іншого катіону металу з розчину у присутності інших катіонів.

4) Завдяки порівняно велику молекулярну масу внутрішньокмплесних сполук відносна помилка визначення знижується (зменшується значення гравіметричного фактора F) порівняно з використанням неорганічних осадників з невисокою молекулярною масою.

Розрахунок обсягу розчину осаджувача проводять, виходячи з необхідної кількості осаджувача та його концентрації. Як зазначено вище, застосовують надлишок осаджувача. При цьому маса речовини, що осаджується, що залишається в розчині внаслідок деякої (нехай і незначної) його розчинності, не повинна, як правило, перевищувати 0,0002 г, тобто помилки зважування на

аналітичних вагах. В іншому випадку необхідно вносити поправки на втрати компонента, що визначається, внаслідок часткового розчинення осаду.

Зважування (взяття) наважки

Зважування вихідної наважки аналізованої речовини проводять на аналітичних вагах з похибкою зважування, найчастіше дорівнює $\pm 0,0002$ р. Зазвичай наважку поміщають у чистий сухий скляний бюкс, попередньо зважений на тих же аналітичних вагах. Іноді навішення спочатку зважують на технічних або аптечних терезах і вже після цього - на аналітичних терезах. По різниці мас бюкса з наважкою і порожнього бюкса обчислюють масу наважки.

Розчинення наважки

Наважку розчиняють у відповідному розчиннику в умовах, передбачених методикою аналізу. Найбільш часто в якості розчинника застосовують дистильовану воду або водні розчини кислот. Якщо як розчинник використовують дистильовану воду, то оптимальному варіанті беруть 100—150 мл води.

Осадження (одержання форми, що осаджується)

Ця операція - одна з найважливіших у методі осадження.

Основні цілі при отриманні обложеної форми полягають у тому, щоб

- звести до мінімуму втрати за рахунок розчинення осаду в маточному розчині;
- осад не містив домішок інших речовин (внаслідок їхньої адсорбції на осаді, оклюзії, співосадження);
- частки осаду були б досить великими, не проходили через пори фільтра та не забивали їх.

У методі осадження доводиться стикатися з кристалічними і аморфними осадами, хоча провести чітку межу між тими та іншими важко.

Кристалічні осадки складаються з більших частинок, ніж аморфні, менше сорбують домішок з розчину, легше фільтруються. Тому в більшості випадків (коли це можливо) намагаються отримати не аморфні, а кристалічні осадки, по

можливості великокристалічні, проводячи осадження в умовах, що сприяють утворенню таких осадів.

Вимоги до форми, що облягається

1) Визначається компонент повинен переходити в осад кількісно. Розчинність осаду повинна бути незначною: маса осаду, що розчинився, не повинна перевищувати помилку зважування на аналітичних вагах, тобто 0,0002 р. Тому, за інших рівних умов, в якості осаджуваної форми слід вибирати найменш розчинну.

Так, наприклад, сульфат-іони осідають з водних розчинів у формі осадів CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . Добуток розчинності цих сульфатів при кімнатній температурі відповідно дорівнює $2,5 \cdot 10^{-5}$, $3,2 \cdot 10^{-7}$, $1,1 \cdot 10^{-10}$, $1,6 \cdot 10^{-8}$. Найменшу розчинність має сульфат барію. Отже, як осаджувана форма потрібно вибрати сульфат барію, тобто проводити осадження сульфат-іонів розчинами солей барію.

2) Осад не повинен розчинятися в надлишку осадника з утворенням розчинних комплексних сполук.

3) Осад не повинен містити сторонні домішки.

4) Осад має бути стійким до зовнішніх впливів – не окислюватись, не відновлюватись та ін.

5) Осад повинен при висушуванні або прожарюванні націло перетворюватися на гравіметричну форму без втрат визначається компонента.

6) Структура осаду повинна забезпечувати оптимальне проведення фільтрування та промивання осаду від домішок. Найбільш зручні, як вже зазначалося, крупнокристалічні осадки, так як вони не забивають пори фільтра, мають малу поверхню (тобто мало адсорбують сторонні частинки з розчину), легко промиваються.

Крім перелічених загальних вимог в аналітичних методиках можуть вказуватися деякі інші, зумовлені специфікою аналізу конкретного об'єкта.

Умови утворення кристалічних та аморфних осадів. З розведених розчинів осадки не випадають. У насичених розчинах встановлюється

гетерогенна рівновага між осадам та розчином, тому маса осаду залишається незмінною. Осад утворюється лише тоді, коли концентрація розчину стає вищою, концентрації насиченого розчину, тобто осад випадає з метастабільного пересиченого розчину.

Пересичені розчини характеризуються відносним пересиченням або ступенем пересичення P відповідно до рівняння

$$P = (c - S) / S,$$

де c - Концентрація даного пересиченого розчину, S - рівноважна концентрація насиченого розчину (розчинність даної речовини). Очевидно, що $c > S$. Чим більша величина P , тим пересиченішим є даний розчин.

Якщо величина P велика, зазвичай утворюється аморфний осад; якщо величина P мала, то за інших рівних умов утворюється кристалічний осад.

Пересичені розчини термодинамічно нестійкі (метастабільні) і рано чи пізно мимоволі виділяють осад розчинених речовин доти, доки розчин стане насиченим - перейде в термодинамічно стійкий стан. Межі (концентраційні та температурні умови) метастабільного існування пересичених розчинів для різних поєднань розчинених речовин та розчинників різні.

Процес утворення осаду складний. Спочатку з'являються дрібні кристалічні зародки - центри кристалізації. Вони виникають за рахунок власне утворення найдрібніших зародків кристалів; однак утворення зародків ініціюється також присутністю дрібних частинок сторонніх речовин (наприклад, порошків, дрібних частинок скла, що утворюються при потиранні стінки скляної посудини скляною паличкою, тощо), які практично завжди присутні в розчині. Виниклі дрібні центри кристалізації можуть знову розчинитися; або зростати, збільшуючись у розмірах, - спостерігається зростання кристалів.

Швидкість v_1 утворення центрів кристалізації та швидкість v_2 зростання кристалів по-різному залежать від ступеня пересичення розчину P відповідно до рівнянь:

$$v_1 = k_1 P^n$$

$$v_2 = k_2 P$$

де $n \approx 4$; k_1 і k_2 -коефіцієнти, при чому $k_1 < k_2$.

Відповідно до рівнянь, при малій мірі пересичення $v_2 > v_1$, тому переважає зростання кристалів, тоді як утворення нових центрів кристалізації відбувається повільніше. У умовах виходять кристалічні осади, частки яких мають порівняно великі розміри.

Навпаки, при високих значеннях ступеня пересичення розчину P вже $1 > 2$, тобто. домінує утворення нових центрів кристалізації; зростання ж кристалів йде повільніше. У цих умовах виходять або аморфні, або дрібнокристалічні осади, частинки яких мають малі розміри, тому мають підвищену адсорбційну здатність (адсорбують домішки сторонніх речовин з розчину), можуть або проходити через пори фільтра, або забивати їх, що в цілому ускладнює проведення аналізу і підвищує помилку гравіметрійного визначення.

При дуже низькій розчинності осаду високий рівень пересичення розчину досягається відразу, при додаванні малих кількостей осадника. У умовах формуються колоїдні частки (з розміром порядку 10^{-7} див). При їх коагуляції одержують аморфні драглисті осади.

Зазвичай намагаються проводити осадження в таких умовах, коли ступінь пересичення мала. Це досягається за рахунок повільного (по краплях) додавання розчину осадника (особливо на початку процесу осадження), при інтенсивному (але обережному!) перемішуванні всього розчину, щоб уникнути виникнення локальних областей з підвищеним ступенем пересичення; за рахунок нагрівання аналізованого розчину та розчину осадника (при підвищенні температури, як правило, зростає розчинність осаду, тому дрібні частинки розчиняються і потім осаджуються на поверхні більших центрів кристалізації); за рахунок введення речовин, що збільшують розчинність осаду (наприклад, іноді додають невелику кількість кислоти), що також призводить до розчинення дрібних та зростання більших кристалів.

Осад, що утворився, знаходиться в динамічній рівновазі з маточним розчином. Він постійно обмінюється іонами з маточним розчином. Відбувається мимовільне зростання більших кристалів за рахунок розчинення дрібних частинок, удосконалюється кристалічна структура осаду, скорочується його питома поверхня, внаслідок чого десорбуються і переходять у розчин домішки поглинених раніше речовин, а оцлюдовані (захоплені при випаданні осаду) крапельки розчинника (розчину) вивільняються із осаду. Ці процеси зазвичай прискорюються при підвищенні температури. У цілому нині подібне перетворення осаду зазвичай називають дозріванням осаду.

Для дозрівання і формування кристалічних осадів, що добре фільтруються, їх після випадання з розчину залишають на деякий час (від кількох годин до декількох десятків годин) разом з маточником. Час дозрівання кристалічних осадів можна скоротити, нагріваючи розчин з осадом.

Враховуючи викладене, можна вказати на такі основні умови одержання кристалічних осадів у гравіметричному методі осадження.

- 1) Осадження слід вести з розведеного аналізованого розчину розбавленим розчином осадника.
- 2) Розчин осадника додають повільно, краплями (особливо на початку осадження), при безперервному обережному перемішуванні розчину.
- 3) Осадження слід вести з гарячого аналізованого розчину гарячим розчином осадника.
- 4) У деяких випадках осадження корисно вести в присутності речовин (наприклад, невеликих кількостей кислоти), що злегка підвищують розчинність осаду, але не утворюють з ним комплексні розчинні сполуки.
- 5) Осад, що випав, залишають на деякий час разом з маточником для дозрівання осаду.

Однак у гравіметричному аналізі не завжди мають справу тільки з кристалічними осадами. Так, при визначенні заліза (III) або алюмінію

отримують об'ємні аморфні сильно гідратовані осаді гідроксидів заліза (Ш) або алюмінію. Маючи розвиненою поверхнею, такі осаді здатні адсорбувати домішки з розчину. Крім того, вони схильні до утворення колоїдних розчинів. Для запобігання утворенню колоїдних розчинів (для коагуляції колоїдних частинок) в аналізований розчин вводять електроліт-коагулятор і підвищують температуру.

При тривалому витримуванні з маточним розчином аморфні осаді часто піддаються старінню, змінюючи певною мірою свої властивості, унаслідок чого погано фільтруються. Щоправда, іноді їх залишають на якийсь час разом із маточником для дозрівання осаду (що обов'язково обумовлюється відповідною методикою аналізу). При промиванні аморфних осадів можлива їх пептизація і часткова втрата разом з промивною рідиною, тому їх промивають гарячою водою, іноді містить електроліти, що перешкоджають пептизації осаду.

Якщо в якості осаджуваної форми утворюється аморфний осад, то його прагнуть отримати якомога щільнішим, з тим щоб поліпшити його фільтрування і зменшити втрати при його промиванні.

Умови одержання аморфних осадів

1) До гарячого концентрованого аналізованого розчину додають го-рячий концентрований розчин осадника. У цих умовах відбувається коагуляція колоїдних частинок і осаді виходять більш щільними.

2) Гарячий розчин осадника додають швидко, що зменшує ймовірність утворення колоїдних розчинів.

3) При необхідності розчин вводять електроліт-коагулятор.

4) Уникають тривалого витримування осаду з маточним розчином.

Зазвичай умови осадження (отримання осаджуваної форми) докладно регламентуються методикою аналізу.

Фільтрування та промивання осаду

Відділення осаду від маткового розчину фільтруванням проводять після його дозрівання (кристалічні осади) або відразу після осадження (аморфні осади).

Фільтрування проводять з використанням скляних або беззольних паперових (найчастіше) фільтрів.

Паперові беззольні фільтри мають різну щільність і розміри доби, що позначається різним кольором написів на упаковках фільтрів або кольором стрічки (смуги) на пачці з фільтрами. Найбільш щільні фільтри мають синю стрічку, фільтри середньої щільності — білу, найменш щільні — чорну або червону. Найбільш щільні фільтри та фільтри середньої щільності використовують для фільтрування кристалічних осадів, найменш щільні для фільтрування аморфних осадів. Звичайний діаметр круглих беззольних фільтрів фабричного виробництва становить 6, 7, 9 і 11 см. Беззольні паперові фільтри при згорянні та прожарюванні утворюють залишок - золу, маса якої менша за помилку зважування на аналітичних вагах і тому зазвичай не враховується при вимірюванні маси гравіметричної форми.

При фільтруванні спочатку пропускають через фільтр прозорий надосадковий розчин. Осад, що залишився зазвичай промивають спочатку безпосередньо в склянці, в якому проводили осадження, зливаючи на фільтр промивну рідину разом з частинками осаду, а потім кількісно переносять на фільтр весь осад. На фільтрі осад промивають декількома порціями промивної рідини. Склад промивної рідини (гаряча, холодна вода або розчин якоїсь речовини) та умови промивання вказуються в аналітичній методиці.

При необхідності враховують втрати осаду за рахунок його розчинення в маточному розчині і в промивній рідині, для чого потрібно знати обсяг маточного розчину, промивної рідини і розчинність (концентрацію насиченого розчину) осаджуваної форми.

Отримання гравіметричної форми

Осад (осаджувана форма) після його перенесення на фільтр і промивання висушують разом з фільтром в сушильній шафі при температурі близько

100°C. Сухий фільтр з осадом поміщають у попередньо прожарений і зважений тигель (найчастіше фарфоровий) і озолують в полум'ї газового пальника, стежачи за тим, щоб фільтр тлів, але не спалахував (щоб уникнути втрат осаду при згорянні фільтра). Після закінчення знезолювання тигель з осадом зазвичай прожарюють в печі муфельної до постійної маси при температурі, що залежить від природи осаду.

Наприклад, сульфат барію BaSO_4 прожарюють при 700-900 ° С; при цьому склад осаду не змінюється, а видаляються лише домішки. Гідроксид заліза (III) прожарюють при 800-900 ° С; осаджена форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ перетворюється на гравіметричну Fe_2O_3 . Осад CaSO_4 прожарюють близько 900 ° С; у своїй його склад не змінюється.

Гравіметрична форма має відповідати низці вимог, найважливішими з яких є такі.

Вимоги до гравіметричної форми

1) Склад гравіметричної форми повинен точно відповідати її стехіометрії (наприклад, CaSO_4 , BaSO_4 , BiPO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO і т. д.).

2) Гравіметрична форма повинна бути стабільною на повітрі, не розкладатися, не піддаватися окислювально-відновним процесам і т.п.

3) Гравіметричний фактор F повинен мати по можливості мінімальне значення, тому що при цьому знижується відносна помилка гравіметричного визначення.

Зважування гравіметричної форми.

Доведення гравіметричної форми до постійної маси проводять у процесі прожарювання осаду. Для цього після першого прожарювання протягом часу, вказаного в методиці аналізу (часто - близько години - півтори години), тигель з осадом швидко переносять з печі муфельної в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури близько півгодини і зважують на аналітичних вагах. Потім прожарювання, охолодження і зважування повторюють до тих пір, поки різниця двох останніх зважувань не перевищуватиме помилки зважування на аналітичних вагах ($\pm 0,0002$ г). Іноді аналітична методика передбачає менш

жорсткі вимоги до різниці між двома останніми зважуваннями (від 0,0003 до 0,0005 г).

Розрахунок результатів аналізу

Після вимірювання маси гравіметричної форми $m(\Gamma\Phi)$ розраховують вміст визначеного компонента в аналізованому зразку, знаючи склад гравіметричної форми. Якщо відомо значення гравіметричного фактора F , масу визначається компонента $m(X)$ в аналізованому зразку розраховують за формулою (7.8):

$$m(X) = F \cdot m(\Gamma\Phi) \quad (7.8)$$

9. Застосування гравіметричного аналізу

Методи гравіметрії застосовуються в кількісному аналізі найрізноманітніших об'єктів. Непрямі методи відгону широко використовуються для визначення вмісту летких речовин, особливо в лікарських препаратах (найчастіше в субстанціях), а також для визначення сухого залишку в настоянках та екстрактах. Гравіметричне визначення втрати маси при висушуванні лікарських препаратів - це універсальний фармакопейний метод, що застосовується при контролі якості багатьох лікарських засобів.

Методи відгону в поєднанні з екстракцією застосовують у кількісному аналізі органічних лікарських препаратів.

На основі методів осадження розроблені гравіметричні способи та методи визначення більшості катіонів металів, аніонів, а також ряду органічних речовин.

Гравіметричні методи використовують при контролі якості лікарських рослин і лікарської рослинної сировини для визначення таких показників, як вміст загальної золи - зольного залишку після спалювання та прожарювання аналізованого зразка, сульфатної золи, а також золи, нерозчинної в хлороводневій кислоті.

Термогравіметрія застосовується в аналізі неорганічних, координаційних і (рідше) органічних сполук, а також у поєднанні з методами ІЧ-спектроскопії

для з'ясування природи та кількісної характеристики процесів термічних перетворень різних речовин. Електрогравіметрию використовують в аналізі металів та сплавів.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Кількісний аналіз. Основні принципи та методи. Класифікація
2. Математичне опрацювання результатів кількісного аналізу.
3. Класифікація похибок
4. Класифікація титриметричних методів
5. Класифікація методів гравіметричного аналізу.
6. Методи відгону. Техніка виконання прямої та непрямої відгону.
7. Сформулювати умови утворення насичених, ненасичених розчинів та утворення осадів.
8. Перелічити основні операції гравіметричного аналізу шляхом осадження.
9. Метод осадження. Розрахунок маси наважки.
10. Як проводиться вибір розчинника у гравіметрії?
11. Вибір величини наважки досліджуваного речовини методі осадження.
12. Які основні вимоги висуваються до осадника в гравіметрії?
13. Чому в методі осадження розчин осадника береться в обсязі?
14. Що таке форма? Які вимоги висувають до неї у ваговому аналізі?
15. Умови осадження кристалічного осаду.
16. Які процеси відбуваються із кристалічними осадами при дозріванні? Чому це дозрівання вигідне для аналізу?
17. За яких умов ведуть осадження аморфних осадів?

18. Перерахуйте коротко умови, яких необхідно дотримуватись при осадженні аморфного осаду?
- 19.3 якою метою проводять промивання осадів? Як проводиться вибір промивної рідини
20. Як проводиться промивання осадів декантацією?
21. Вимоги до гравіметричної форми визначених речовин.
22. Розрахунок гравіметричного чинника.
23. Що таке твір розчинності?
24. Сформулювати умови існування насичених, ненасичених та пересичених розчинів. Навести приклад.
25. Якими є основні умови розчинення осадів. Наведіть приклади.
26. Виходячи з правил добутку розчинності, сформулюйте умову утворення осадів

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямів «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
8. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 4

Тема: Фізико-хімічні методи кількісного аналізу. Оптичні методи аналізу. Фотоколориметрія, спектрофотометрія. Електрохімічні методи аналізу.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: Ознайомити студентів з основами фізико-хімічного аналізу, а саме оптичних методів

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, рефрактометрія, рефрактометричний фактор, адитивність, молекулярна рефракція, абсорбційний аналіз, емісійний аналіз

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика оптичних методів
2. Класифікація спектроскопічних методів
3. Рефрактометрія
4. Загальна характеристика електрохімічних методів
5. Потенціометрія
6. Класифікація електродів

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика оптичних методів

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомноабсорбційний спектральний аналіз.

2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються речовиною, що аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомноемісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз.

Для цих методів характерні універсальність, висока чутливість, точність і швидкість. Вони дозволяють автоматизувати аналіз і є експресними. Оптичні методи аналізу використовують енергетичні переходи зовнішніх валентних

електронів. Необхідною умовою для них є попередня атомізація (розклад речовини на окремі атоми).

Атомно-емісійна спектрометрія – випромінювання атомами, збудженими кінетичною енергією плазми або розряду дуги і іскри.

Атомно-абсорбційна спектроскопія – поглинання атомами випромінювання від зовнішнього джерела.

2. Класифікація спектроскопічних методів

В основу класифікації можна покласти природу частинок, які випромінюють чи поглинають світлову енергію. Тому розглядають методи атомної та молекулярної спектроскопії. За типом спектрів розрізняють методи емісійної й абсорбційної спектроскопії. Можлива класифікація методів за енергією фотонів, які випромінюються чи поглинаються, поділивши спектральний діапазон на ділянки, кожна з яких характеризує певний процес

Спектри емісії і поглинання використовують для якісного (ідентифікація речовин) та кількісного (визначення вмісту речовини) аналізу.

Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є положення лінії, смуги в спектральному діапазоні (вісь абсцис, довжина хвилі λ , частота коливань ν). Воно визначається природою речовини і не залежить від її концентрації. Селективність виявлення залежатиме від ширини лінії та смуги. Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг сторонніх речовин.

Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (емісії і абсорбції) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини. Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

Методи атомної спектроскопії ґрунтуються на використанні спектрів атомів та електронних переходів у них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх. Відповідно розрізняють методи оптичної (оптичний діапазон в УФ- та видимій ділянці спектра) та рентгенівської спектроскопії (зміна енергії внутрішніх електронів атома).

Метод атомно-емісійної спектроскопії ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ- ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів. У незбудженому стані атом має найменшу енергію. Щоб атом випромінював, його треба перевести у збуджений стан, коли його енергія ($E_{зб}$) перевищуватиме енергію у незбудженому стані E_0 . Наприклад, для атома К збудженню його відповідає перехід 4s електрона на 4p, 4d чи 5s рівні. Ці рівні енергії дискретні, тому перехід атома К на незбуджений рівень може супроводжуватись випромінюванням. Дискретність рівнів і відповідних переходів зумовлюють лінійчастий спектр атома. Емісійна спектральна лінія атома – відображає перехід атома (його оптичного електрона) між дискретними рівнями енергії, який супроводжується випромінюванням. Кожна лінія атома характеризується енергією (потенціалом) збудження ($E_{зб}$). З віддаленням електрона від ядра енергія переведення його на вищий енергетичний рівень ($E_{зб}$ заданого рівня) зменшується. Найвищий рівень енергії відповідає відриву електрона від ядра і називається енергією (потенціалом) іонізації ($E_{іон}$). Енергія збудження, як і енергія іонізації, зменшується в ряді Na → Cs від 2,1 до 1,3 еВ та 5,1 до 3,9 еВ. Для лужних металів вони найменші. Лінії з низькими $E_{зб}$ найінтенсивніші, оскільки відповідні їм переходи найімовірніші. Однак, незважаючи на низькі значення $E_{зб}$, деякі лінії в спектрах атомів не інтенсивні або їх немає взагалі. Ці лінії заборонені, тому що не підлягають певним правилам відбору.

Основи АС викладено в праці німецьких вчених Кірхгофа і Бунзена “Хімічний аналіз за спостереженням спектрів” (1860). За допомогою атомної спектроскопії було виявлено 27 хімічних елементів. Широкого застосування для кількісного аналізу АС набула з 1927 р, коли вперше запропонували спосіб внутрішнього стандарту, в якому інтенсивність спектральної лінії

порівнюється з інтенсивністю лінії введеного чи відомого компонента проби. Фотометрія полум'я – різновид спектрального аналізу, в якому джерелом атомізації речовини є полум'я. В ньому атоми чи молекули можуть збуджуватись і випромінювати (емісійний варіант фотометрії полум'я). Незбуджені атоми здатні поглинати характеристичне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційного варіанта методу. Полум'я – найстаріше джерело отримання спектрів атомів і молекул. Полум'я було першим джерелом в спектральному аналізі, яке використовували в своїх працях Кірхгоф і Бунзен. Його використовують у різних методах спектроскопії завдяки простоті отримання і роботи з ним, низькій вартості та доступності вихідних речовин –палива й окиснювачів. Важлива перевага полум'я над іншими джерелами – достатньо висока чутливість і відтворюваність аналізу.

Найважливішою характеристикою полум'я є його температура, яка впливає насамперед на ступінь дисоціації молекул, які вводять у полум'я, і на концентрацію вільних атомів в одиниці об'єму. Температура залежить від складу горючої суміші а також від стехіометрії полум'я (C_2H_2 -повітря, пропан- бутанповітря, $C_2H_2 - N_2O$, що має найвищу атомізуючу здатність. Сполуки всіх елементів, потенціал збудження яких не перевищує 6,5eV, повністю атомізуються. Основою якісного аналізу в емісійній полуменовій фотометрії є характер випромінювання, тобто розташування лінії чи смуги у спектрі. Інтенсивність випромінювання служить мірою концентрації. Цей метод особливо ефективний для визначення елементів з низькими потенціалами збудження в межах 1,6 – 3,0 eV (лужні та лужноземельні метали). Метод емісійної фотометрії полум'я – різновид атомної емісійної спектроскопії і до нього можна застосувати залежність між аналітичним сигналом і концентрацією розчину. Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) ґрунтується на вимірюванні поглинальної здатності незбудженими атомами елемента характеристичного випромінювання. Атомна пара поглинає випромінювання з енергією, що відповідає енергії відповідних електронних переходів. Ці переходи, яким відповідають абсорбційні лінії, є типовими

переходами атомів з основного стану у збуджений; переходи з одного збудженого стану в інший малоймовірні, тому відповідних ліній у спектрі практично немає. Полуменевий спектр абсорбції містить лише резонансні лінії атомів, які за своїм походженням пов'язані з переходами з основного незбудженого рівня на найближчий збуджений. Важливо зазначити, що довжина хвилі резонансної абсорбційної лінії ідентична до довжини хвилі емісійної лінії, що відповідає тому самому переходу. Для кількісного аналізу метод ААС – один з найчутливіших і ефективних для одноелементного визначення більшості металів.

Абсорбційну спектроскопію можна класифікувати за типом випромінювання, яким користуються – УФ чи видимого, інфрачервоного, рентгенівського і т.д. З іншого боку, розрізняють види спектроскопії за частинками, які поглинають: молекулярну, атомну, іонну.

Абсорбційна молекулярна спектрокопія в УФ- і видимій ділянці, займає провідне місце аналітичній практиці і яку називають фотометрією.

Терміни спектрофотометрія і фотоколориметрія пов'язані з засобами, які використовують при вимірюванні абсорбційної здатності – спектрофотометрів і фотоколориметрів. Об'єктом фотометричних вимірювань є розчин, яким заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними прозорими стінками. Фотометрія ґрунтується на вимірюванні поглинання світлового потоку. Закономірності абсорбції випромінювання можна застосовувати для всіх ділянок спектрального діапазону – від рентгенівського до радіовипромінювання. Абсорбційний метод ґрунтується на вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає, з відомою товщиною шару.

Методи аналізу, засновані на поглинанні електромагнітного випромінювання речовиною, називають абсорбційними оптичними методами. При поглинанні світла атоми і молекули поглинаючих речовин переходять у новий збуджений стан. Залежно від виду поглинаючих частинок і способу трансформування поглиненої енергії розрізняють:

Атомно-абсорбційний аналіз, який базується на поглинанні світлової енергії незбудженими атомами речовин, що знаходяться в атомізованій газовій фазі.

Молекулярний абсорбційний аналіз, тобто аналіз поглинання світла молекулами аналізованої речовини і складних іонів в УФ, видимій та ІЧ областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІЧ-спектроскопія). Аналіз за поглинанням і розсіюванням світлової енергії завислими частинками аналізованої речовини (турбідиметрія, нефелометрія). Люмінесцентний (флуориметричний) аналіз, заснований на вимірюванні випромінювання, що виникає в результаті виділення енергії збудженими молекулами аналізованої речовини. Усі ці методи іноді поєднують в одну групу спектрохімічних або спектроскопічних методів аналізу, хоча вони мають суттєві розбіжності. Фотоколориметрія, колориметрія і спектрофотометрія засновані на взаємодії випромінювання з однорідними системами і їх поєднують у групу фотометричних методів аналізу. Спектр електромагнітного випромінювання залежно від довжини хвилі поділяють на кілька областей: – ультрафіолетову 180 - 400 нм (нанометрів; $1\text{ нм}=10^{-9}\text{ м}$); – видиму 400 - 700нм; – інфрачервону 700 - 1100нм. Монохроматичне випромінювання – випромінювання певної довжини хвилі. Поліхроматичне (немонохроматичне) випромінювання – випромінювання у певному діапазоні довжин хвиль. Фотометричні методи аналізу засновані на вибірковості поглинання розчинами речовин УФ, видимого та ІЧ світла. Ступінь поглинання світла залежить від концентрації розчиненої речовини. Спектрофотометрія заснована на вимірі 4ступеня поглинання монохроматичного випромінювання. У фотоколориметрії використовується поліхроматичне випромінювання переважно у видимій області спектра. У колориметрії про поглинання світла судять візуальним порівнянням інтенсивності забарвлення. У спектроскопії і фотоелектроколориметрії як приймач світлової енергії використовується фотоелемент. Усі методи аналізу високочутливі і вибіркові, а використовувана апаратура різноманітна і доступна.

3. Рефрактометрія

Рефрактометрія заснована на явищі заломлення світла при переході з одного середовища в інше, що називається рефракцією. Представляє собою сукупність методів дослідження фізико-хімічних властивостей речовин на основі вимірювання їхніх показників заломлення світла. Показником чи коефіцієнтом заломлення називають відношення синуса кута падіння променями світла до синуса кута його заломлення: $n = \sin a / \sin b$ Якщо промінь світла переходить з вакууму чи повітря в інше середовище, то кут падіння завжди більше кута заломлення. При збільшенні кута падіння, змінюється співвідношення між величиною світлової енергії, що проходить в інше середовище, і відбитої від границі розділу. При кутах падіння вище критичного, світло цілком відбивається від поверхні розділу. Цей кут називається кутом повного внутрішнього відбиття. Знаючи кут повного внутрішнього відбиття a' , можна визначити показник заломлення: $n = 1 / \sin a'$ Для рідин і твердих тіл n зазвичай визначають щодо повітря, а для газів – щодо вакууму. Показник заломлення залежить від внутрішнього стану речовини, від її температури, тиску, концентрації, природи розчинника. Тому для систематизації отриманих результатів, приймається показник заломлення, визначений при температурі 20°C, у спектрі натрію D (жовта лінія, 589,3 нм), що позначається n . Часто використовують також лінії спектра водню C ($\lambda = 656$ нм) і F ($\lambda = 486$ нм). Абсолютний показник заломлення (N) – це відношення швидкості поширення світла у вакуумі до його швидкості у даному середовищі: $N_0 = c$ Відносний показник заломлення (n) – це відношення швидкості поширення світла у повітрі до швидкості його поширення в даному середовищі: $n = c / v$ Зв'язок між абсолютним і відносним показниками заломлення описується формулою: $N = n \cdot 1,00027$ Межі вимірювання показників заломлення 1,3-1,7. У разі газів необхідно також враховувати залежність n від тиску (вказувати його або наводити дані до нормального тиску). Для рефрактометрії розчинів в широких діапазонах концентрацій користуються таблицями (наприклад, Рота і Эйзенлора) або

емпіричними формулами, найважливіші з яких (для розчинів сахарози, етанолу та ін.) затверджуються міжнародними угодами і лежать в основі побудови шкал спеціалізованих рефрактометрів для аналізу промислової та сільськогосподарської продукції.

Аналітичні можливості. За допомогою методу рефрактометрії можна проводити:

1. Якісний аналіз (ідентифікацію індивідуальних речовин), оскільки показник заломлення – характерна для даної речовини константа. Наприклад, рефрактометрично контролюють справжність рідких лікарських форм (ефірні олії, вітаміни, цукрові сиропи тощо).

2. Кількісний аналіз, який заснований на залежності показника заломлення від концентрації речовини. Рефрактометрично можна аналізувати 1-, 2- і 3-компонентні системи (лікарські препарати, спирти, цукри та ін.) Однак найчастіше проводять аналіз 2-компонентних розчинів. Наприклад, можна проводити кількісний аналіз солей у водних розчинах (NaCl , NaBr , NaI , KBr , KI , CaCl_2 , MgSO_4 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і т.д.). Для аналізу 3-компонентних сумішей необхідно додатково визначити інші величини – щільність або в'язкість.

Метрологічні характеристики.

- Низька точність, але чим більше різниця в показниках заломлення компонентів суміші, тим вище точність.

- Низька чутливість, тому метод використовується при аналізі в області високих концентрацій ($> 1\%$).

- Низька селективність, оскільки n - «неспецифічна» величина (для різних речовин значення n можуть бути близькі), тому метод використовується тільки для аналізу індивідуальних речовин або найпростіших сумішей (2-3 компонента).

- Простота виконання і устаткування.

- Експресність.

- Мінімальна кількість проби.

На величину показника заломлення впливають такі чинники:

1. Фізико-хімічні властивості речовини (природа речовини): - ρ - щільність: чим більше ρ , тим більше n ; - ε - діелектрична постійна: $\varepsilon = n^2$; - α - поляризованість.

2. Зовнішні умови: - λ – довжина хвилі: чим більше λ , тим менше n . Залежність n від λ називається дисперсією; Зменшення n при зростанні температури зумовлено зменшуванням густини розчину. В інтервалі температур 15-25 °C із зростанням температури на 10 °C показник заломлення зменшується на 0,0005 - t_0 – температура: чим більше t_0 , тим менше n ; - p – тиск (для газів). 3. Концентрація (для розчинів): при інших постійних умовах показник заломлення лінійно залежить від концентрації: $n_p = n_0 + F\omega$, де n_p – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника; F – аналітичний рефрактометричний фактор; ω – масова частка речовини в розчині. 4. Тип розчинника (для розчинів). Всі рефрактометричні вимірювання проводять при постійних зовнішніх умовах: $\lambda = \text{const}$, $t_0 = \text{const}$.

4. Загальна характеристика електрохімічних методів

Електрохімічні методи аналізу (ЕМА) засновані на дослідженні процесів, що протікають на поверхні електрода або в приелектродних просторі. Аналітичним сигналом служить електричний параметр (потенціал, сила струму, опір та ін), функціонально пов'язаний з концентрацією визначається компонента розчину і піддається правильному виміру. концентрації) розчинів електролітів.

У рівнянні Нернста фігурує активна концентрація. З урахуванням співвідношення (3) це рівняння має вигляд: Класифікація ЕМА, пропонована ІЮПАК, за останні десятиліття зазнала певних змін, в неї внесені уточнення (пояснення) і доповнення.

Істотна увага приділяється електрохімічним осередкам та датчикам аналітичного сигналу (електродним системам, різним електрохімічним сенсорам), саме ці первинні електрохімічні перетворювачі визначають аналітичні можливості будь-якого методу. В даний час не представляє

проблеми найдосконаліша і швидка обробка сигналу від датчика, розрахунок статистичних характеристик як вихідного сигналу, так і результатів всього аналізу в цілому. Саме тому важливо отримати достовірний вихідний сигнал, щоб прокалибровать його в одиницях концентрації.

Відповідно до загальної класифікації, запропонованої

ІЮПАК, ЕМА поділяються на методи, в яких порушуваний електричний сигнал постійний чи дорівнює нулю і на методи, в яких порушуваний сигнал змінюється в часі. Ці методи класифікуються наступним чином:

вольтамперометрические - voltammetry, $I \neq 0$; $E = f(t)$;

потенціометричні - potentiometry, ($I = 0$);

амперометричних - amperometry ($I \neq 0$; $E = \text{const}$);

хронопотенціометрические, $E = f(t)$; $I = \text{const}$;

імпедансний, або кондуктометричні - вимірювання, що використовують накладення змінного напруги малої амплітуди; інші, **комбіновані** (наприклад, спектроелектрохіміческие).

5. Потенціометрія

Потенціометричний метод дає змогу, користуючись рівнянням Нернста (2), табличними значеннями нормальних потенціалів і виміряними значеннями потенціалів індикаторних електродів, визначати концентрацію йонів у розчинах електролітів. Унаслідок взаємодії між собою йони надсилають сигнали про своє існування (концентрацію) у дещо зменшеному, заекранованому взаємодією вигляді. Для опису явища уявного зниження концентрації введено поняття *активної концентрації*, або просто активності a . Активність зв'язана з концентрацією співвідношенням:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (3)$$

де γ – коефіцієнт активності; $\gamma = 1$ для ідеальних (незначної

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma c.$$

Зазначимо, що концентрацію йонів позначають квадратними дужками ($[\text{Ag}^+]$, ($[\text{Fe}^{3+}]$ тощо); десятковий логарифм від концентрації йонів водню з

від'ємним знаком ($-\lg [\text{H}^+]$) прийнято називати *водневим показником*, якому присвоєно символ pH . Отже, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Цей показник введено із міркувань зручності. Наприклад, для води з $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$. Середовища з $\text{pH} < 7$ – кислі, а з $\text{pH} > 7$ – лужні.

Показники, аналогічні pH , використовують і для інших йонів (йон елемента X матиме показник pX).

Рівняння Нернста (24) можна дещо спростити, використовуючи показник pX :

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln c = \varphi_0 + \frac{0,058}{n} \lg c = \varphi_0 - \frac{0,058}{n} \text{pX}, \quad (4)$$

де величина 0,058 утворена із комбінації констант $\frac{R}{F}$ при $T = 293 \text{ K}$ з урахуванням коефіцієнта переходу від натуральних до десяткових логарифмів (2,3026).

Рівняння (4) є основою різновидів потенціометрії. Існує два варіанта використання рівняння (4) для аналітичних визначень. Перший (вищезазначений) – пряма потенціометрія, інший (непряма потенціометрія) – потенціометричне титрування. Відмінність потенціометричного титрування від класичного для аналітичної хімії полягає у тому, що точку еквівалентності визначають за характерною зміною потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. За умов потенціометричного титрування до досліджуваного розчину поступово додають робочий розчин, який містить речовину, що реагує певним чином з досліджуваним (реакції осадження, комплексоутворення, окисно-відновні тощо). Внаслідок реакції концентрація шуканої речовини зменшується, що спричинює зміну потенціалу індикаторного електрода. Точка перегину кривої титрування (рис. 1) є точкою еквівалентності. Її координати: ордината – потенціал індикаторного електрода наприкінці титрування, абсциса – об'єм робочого розчину, витраченого при аналітичному визначенні.

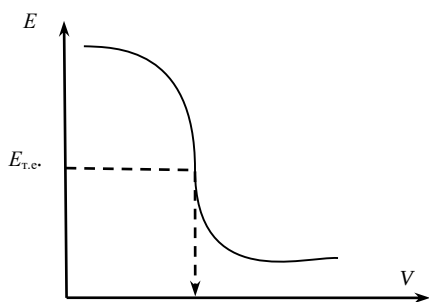


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування:
 $E_{т.е.}$ – точка еквівалентності

Основною проблемою при використанні методу потенціометрії є вибір індикаторного електрода, оскільки він повинен бути стійким до розчину, а електродна реакція має бути оборотною.

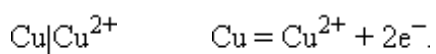
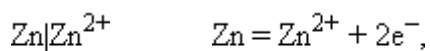
6. Класифікація електродів

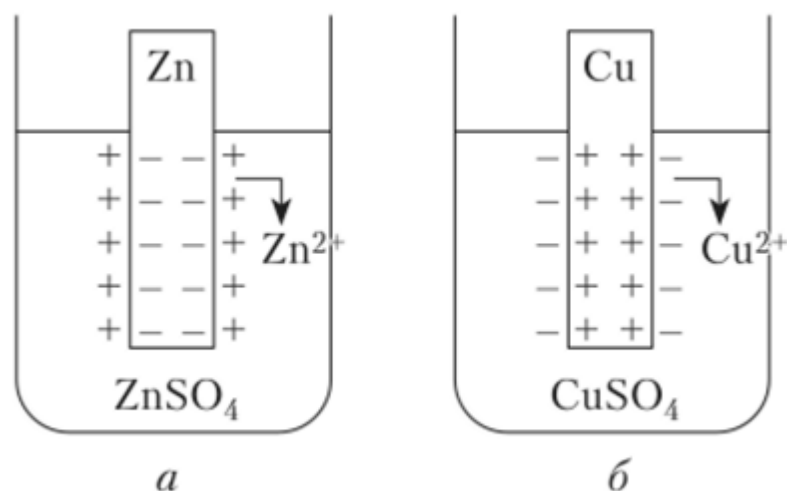
Електрохімічний електрод - один із двох представлених в електрохімічному елементі провідників, на поверхні якого відбувається електрохімічна реакція. За типом електродної реакції всі електроди можна розділити на дві групи: електроди першого та другого роду.

Електроди першого роду

До електродів першого роду відносяться електроди, що складаються з металевої пластинки, зануреної розчин солі того ж металу. При оборотній роботі елемента, який включений електрод, на металевій пластинці йде процес переходу катіонів з металу в розчин або з розчину в метал. Таким чином, електроди першого роду оборотні за катіоном та їх потенціал пов'язаний рівнянням Нернста з концентрацією катіону. До електродів першого роду відносять також водневий електрод.

а) Металевий електрод – метал, занурений у розчин своєї солі $M|Mn^{+}$, наприклад, цинковий та мідний електроди:



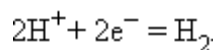
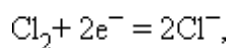


Металевий електрод оберений до катіону. Його електродний потенціал

$$E = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{M^{n+}}$$

б) Газовий електрод як один з компонентів електродної пари містить газ (H_2 , Cl_2 та ін.), адсорбований на хімічно інертному провіднику першого роду (зазвичай платина, покрита платиновим черню).

При контакті адсорбованого газу із розчином власних іонів встановлюється рівновага. Для хлорного та водневого електродів цю рівновагу можна уявити рівняннями:



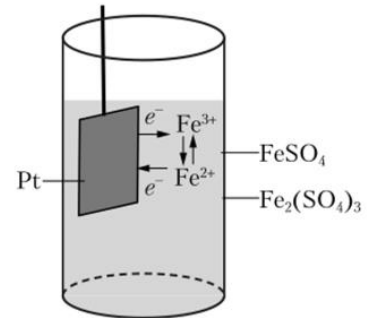
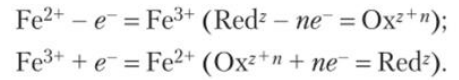
Відповідні їм рівняння Нернста мають вигляд:

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = E^{\circ}_{Cl_2/2Cl^-} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2},$$

$$E_{2H^+ / H_2} = E_{2H^+ / H_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}.$$

Очевидно, що їхній електродний потенціал залежить від тиску та активності (концентрації) іонів у розчині.

2. Редокс-електроди складаються з електрохімічно інертного провідника (платини, графіту і т. д.), зануреного в розчин, в якому знаходяться окислена та відновлена форми потенціаловизначальної речовини. Такий інертний провідник сприяє передачі електронів від відновника до окислювача через зовнішній ланцюг. Прикладами таких електродів можуть бути редокс-електроди з іонами в різних ступенях окислення: (Pt)Sn⁴⁺, Sn²⁺, (Pt)Fe³⁺, Fe²⁺.



$$E_{Sn^{4+} / Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+} / Sn^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}.$$

$$E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Fe^{2+}}^2}.$$

Електроди другого роду

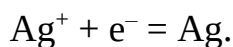
Електродами другого роду є електроди, в яких метал покритий малорозчинною солю цього металу і знаходиться в розчині, що містить іншу розчинну сіль з тим же аніоном. Електроди цього оборотні щодо аніону, і залежність їх електродного потенціалу від температури і концентрації аніону може бути записана в наступному вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}].$$

Електроди другого роду є металеві електроди, покриті шаром важкорозчинної солі того ж металу. При зануренні розчин солі однойменного аніону його потенціал буде визначатися активністю іона в розчині.

а) Хлорсрібний електрод (ХСЕ) $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$ – є срібним провідником, покритим твердим AgCl , який занурений у насичений розчин KCl .

Срібло електрохімічно взаємодіє зі своїм іоном:



Рівняння Нернста для цього процесу:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Однак у присутності важкорозчинного AgCl активність іонів срібла дуже мала і важко визначити. Але активність іонів Ag^+ пов'язана з легко задається в даній системі активністю іонів Cl^- добутком розчинності хлориду срібла PP_{AgCl} :

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

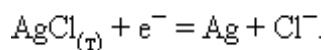
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} = E_{\text{хсз}}^\circ,$$

отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{хсз}} = E_{\text{хсз}}^\circ - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Потенціалвизначальними є іони хлору, а електродний процес може бути представлений рівнянням



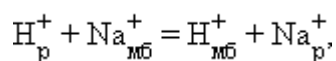
Іоноселективні електроди (ІСЕ), чутливі до катіонів і аніонів, є електрохімічними системами, в яких потенціал визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином.

Досліджуваний розчин	Мембрана	Стандартний розчин
$\text{A}^+ (a_{\text{A}^+}), \text{B}^+ (a_{\text{B}^+})$	A^+, B^+	$\text{A}^+ (a_{\text{A}^+})$

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникнути в мембрану і рухатися в ній. Стандартний розчин містить лише один вид мембраноактивних іонів A^+ . Склад стандартного розчину незмінний. В даний час широко застосовуються ІСЕ з чітко вираженою вибірковістю до великого катіонів і аніонів.

Найбільш поширеними ІСЕ є скляні електроди. Скло розглядається як твердий електроліт, здатний вступати в іонну взаємодію з розчином. Скло, що містять катіони Na, Li, Ca, мають спорідненість до іонів водень, введенням до складу скла оксидів Al і В вдалося створити ІСЕ для іонів Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ та ін.

Скляний електрод для визначення концентрації H^+ складається зі скляної тонкостінної кульки, припаяної до скляної трубки. У кульку налитий розчин HCl (внутрішній розчин, $a = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), який опущений хлорсрібний електрод. При зануренні скляного електрода розчин з вимірюваною концентрацією H^+ (зовнішній розчин) між мембраною і досліджуваним розчином (р) відбуваються процеси іонного обміну:



що призводять до різниці потенціалів.

Електрод- порівняння	Досліджуваний розчин	Мембрана	Стандартний розчин
$Hg, Hg_2Cl_2 Cl^-$	$H^+(a_{H^+})$	$(Na^+, Li^+)H^+$	$H^+(a_{H^+}), Cl^-, AgCl, Ag$

Потенціал скляного електрода дорівнює

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg [H^+] = E_{\text{ст}}^{\circ} - 0,059 \cdot pH_{\text{внешн}}$$

Скляні електроди зазвичай використовують визначення рН.

Водневий електрод, обраний за нульову точку при порівнянні електродних потенціалів, як робочий електрод порівняння практично не використовується. Це пов'язано з багатьма конструкційними, технологічними та експлуатаційними труднощами: газоподібний водень дуже критичний

навіть до найменших домішок, його тиск має строго відповідати 100 кПа, а активність іонів водню в розчині – строго відповідати одиниці, поверхня платинового електрода повинна бути чистою і зберігати каталітичні властивості протягом багато часу. Тому як електроди порівняння зазвичай використовують позбавлені цих незручностей електроди другого роду; частіше за інших хлорсрібний (ХСЕ) і каломельний (КЕ), тому що при постійній концентрації іонів хлору їх потенціали залишаються постійними. Крім ХСЕ та КЕ дуже зручним у роботі виявився скляний електрод.

Загальне матеріальне та навально-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. До якої групи методів відноситься спектрофотометричний метод? В чому полягає суть даної групи методів?
2. Типи сполук, які використовуються в спектрофотометричному методі аналізу.
3. Основний закон світлопоглинання (закон Бугера – Ламберта – Бера). Суть закону, його математичне описання і характеристика величин, що входять до нього.
4. В чому полягає зміст закону адитивності?
5. Назвіть обмеження та умови застосування закону Бугера – Ламберта – Бера.
6. Намалюйте блок-схему приладу для спектрофотометричного методу аналізу. Опишіть основні блоки приладу.
7. Похибки вимірювання світлопоглинання. В яких випадках спостерігається найбільша відносна похибка?
8. Як визначають концентрацію досліджуваних речовин в розчинах в спектрофотометричному методі аналізу?

9. На чому ґрунтуються електрохімічні методи аналізу?
10. Природа аналітичного сигналу в потенціометричних методах аналізу. Особливість потенціометрії.
11. Класифікація та область використання потенціометричного методу аналізу.
12. Індикаторні електроди і електроди порівняння в потенціометрії та їх властивості.
13. Класифікація електродів за їх природою. Електроди I, II, III груп. Іоноселективні, мембранні електроди (IV група). Принцип дії. Причина виникнення потенціалу на поверхні мембрани іоноселективних електродів.
14. Основні характеристики іоноселективних електродів.
15. Класифікація іоноселективних електродів. Опишіть кожен групу електродів:
 - а) електроди з твердою кристалічною мембраною та скляні електроди;
 - б) електроди з рідкими мембранами, пластифіковані мембрани;
 - в) ферментні електроди.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

2. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

3. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

8. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.