**Химические методы анализа**

1. Отбор проб:

Лабораторная проба состоит 10–50 г. материала, который отбирается так, чтобы его средний состав соответствовал среднему составу всей партии анализируемого вещества.

2. Разложение пробы и переведение ее в раствор;

3. Проведение химической реакции:

X + R → P

X – определяемый компонент;

P – продукт реакции;

R – реагент.

4. Измерение какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или определяемого вещества.

**Классификация химических методов анализа**

**I По компонентам реакции**

1. Измеряют количество, образовавшегося продукта реакции Р (гравиметрический способ). Создают условия при которых определяемое вещество полностью превращается в продукт реакции; далее нужно чтобы реагент R не давал второстепенных продуктов реакции с посторонними веществами, физические свойства которых были бы сходны с физическими свойствами продукта.

2. Основан на измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом Х:

– воздействие между X и R должно проходить стехиометрически;

– реакция должна протекать быстро;

– реагент не должен вступать в реакцию с посторонним веществами;

– необходим способ установления точки эквивалентности, т.е. момент титрования когда реагент прибавлен в эквивалентном количестве (индикатор, изменение окраски, о-в потенциала, электропроводности).

3. Фиксирует изменения, происходящие с самим определяемым веществом Х, в процессе взаимодействия с реагентом R (газовый анализ).

**II Типы химических реакций**

1. Кислотно-основные.
2. Образование комплексных соединений.
3. ОВР.

Кислотно-основные реакции: используют в основном для прямого количественного определения сильных и слабых кислот и оснований, и их солей.

Реакции образования комплексных соединений: определяемые вещества действием реагентов переводят в комплексные ионы и соединения.

На реакциях комплексообразования основаны следующие методы разделения и определения:

1. Разделение по средствам осаждения;
2. Метод экстракции (нерастворимые в воде комплексные соединения не редко хорошо растворяются в органических растворителях – бензол, хлороформ – процесс перевода комплексных соединений из водных фаз в дисперсную называется экстракцией);
3. Фотометрический (Со с нитрозной солью) – измеряют оптимальную плотность растворов комплексных соединений;
4. Титриметрический метод анализа
5. Гравиметрический метод анализа.

ОВР:

1. метод цементации – восстановление Ме ионов металлов в растворе;
2. электролиз с ртутным катодом – при электролизе раствора с ртутным катодом ионы многих элементов восстанавливаются электрическим током до Ме, которые растворяются в ртути, образуя амальгаму. Ионы других Ме остаются при этом в растворе;
3. метод идентификации;
4. титриметрические методы;
5. электрогравиметрический – через исследуемый раствор пропускают эл. ток определенного напряжения, при этом ионы Ме восстанавливаются до Ме состояния, выделившийся взвешивают;
6. кулонометрический метод – количество вещества определяют по количеству электричества, которое необходимо затратить для электрохимического превращения анализируемого вещества. Реагенты анализа находят по закону Фарадея:

М – количество определяемого элемента;

F – число Фарадея (98500 Кл);

А – атомная масса элемента;

n – количество электронов, принимающих участие в электрохимическом превращении данного элемента;

Q – количество электричества (Q = I ∙ τ).

7) каталитический метод анализа;

8) полярографический;

**III Классификация методов разделения, основанных на использовании различных типов фазовых превращений:**

Известны такие типы равновесий между фазами:

– Ж-Г:

– Т-Г

– Ж1 - Ж2

– Ж-Т

Равновесие Ж-Г или Т-Г используется в анализе при выделении веществ в газовую фазу (СО2, Н2О и т.д.).

Равновесие Ж1 – Ж2 наблюдается в методе экстракции и при электролизе с ртутным катодом.

Ж-Т характерно для процессов осаждения и процессов выделения на поверхности твердой фазы.

К методам анализа относят:

1. гравиметрический;

2. титриметрический;

3 оптический;

4. электрохимический;

5. каталитический.

К методам разделения относят:

1. осаждение;

2. экстракция;

3. хроматография;

4. ионный обмен.

К методам концентрирования относят:

1. осаждение;

2. экстракция;

3. цементация;

4. отгонка.

**Физические методы анализа**

Характерная особенность в том, что в них непосредственно измеряют какие-либо физические параметры системы, связанные с количеством определяемого элемента без предварительного проведения химической реакции.

Физические методы включают три главные группы методов:

I Методы, основанные на взаимодействии излучения с веществом или на измерении излучения вещества.

II Методы, основанные на измерении параметров эл. или магнитных свойств вещества.

III Методы, основанные на измерении плотности или других параметров механических или молекулярных свойств веществ.

Методы, основанные на энергетическом переходе внешних валентных электронов атомов: включают атомно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа.

**Атомно-эмиссионный анализ:**

1) Фотометрия пламени – анализируемый раствор распыляют в пламени газовой горелки. Под влиянием высокой температуры, атомы переходят в возбужденное состояние. Внешние валентные электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Обратный переход электронов на основной энергетический уровень сопровождается излучением, длинна волны которого зависит от того, атомы какого элемента находились в пламени. Интенсивность излучения при определенных условиях пропорционально количеству атомов элемента в пламени, а длинна волны излучения характеризуют качественный состав пробы.

2) Эмиссионный метод анализа – спектральный. Пробу вводят в пламя дуги или конденсированной искры, под высокой температурой атомы переходят в возбужденное состояние, при этом электроны переходят не только на ближайшие к основному, но и на более отдаленные энергетические уровни.

Излучение представляет сложную смесь световых колебаний разных длин волн. Эмиссионный спектр разлагают на основные части спец. приборами, спектрометрами, и фотографируют. Сравнение положения интенсивности отдельных линий спектра с линиями соответствующего эталона, позволяет определить качественный и количественный анализ пробы.

**Атомно-абсорбционные методы анализа:**

Метод основан на измерении поглощении света определенной длины волны невозбужденными атомами определяемого элемента. Специальный источник излучения дает резонансное излучение, т.е. излучение соответствующее переходу электронной на найнизшую орбиталь с наименьшей энергией, с ближайшей к ней орбитали с более высоким уровнем энергии. Уменьшение интенсивности света при прохождении его через пламя за счет перевода электронов атомов определяемого элемента в возбужденное состояние пропорционально количеству невозбужденных атомов в нем. В атомной абсорбции применяют горючие смеси с температурой до 3100оС, что увеличивает количество определяемых элементов, в сравнении с фотометрии пламени.

Рентгено-флуорисцентный и рентгено-эмиссионный

Рентгено-флуорисцентный: пробу подвергают действию рентгеновского излучения. Верхние электроны. Находящиеся на ближайшей к ядру атома орбитали выбиваются из атомов. Их место занимают электроны с более отдаленных орбиталей. Переход этих электронов сопровождается возникновением вторичного рентгеновского излучения, длинна волны которого связана функциональной зависимостью с атомным номером элемента. Длинна волны – качественный состав пробы; интенсивность – количественный состав пробы.

Методы, основанные на ядерных реакциях – радиоактивационные. Материал подвергают действию нейтронного излучения, происходят ядерные реакции и образуются радиоактивные изотопы элементов. Далее пробу пробу переводят в раствор и разделяют элементы химическими методами. После чего измеряют интенсивность радиоактивного излучения каждого элемента пробы, параллельно анализируют эталонную пробу. Сравнивают интенсивность радиоактивного излучения отдельных фракций эталонной пробы и анализируемого материала и делают выводы о количественном содержании элементов. Предел обнаружения 10-8 – 10-10 %.

1. Кондуктометрический – основан на измерении электропроводности растворов или газов.

2. Потенциометрический – бывает метод прямой и потенциометрического титрования.

3. Термоэлектрический – основан на возникновении термоэлектродвижущей силы, возникший при нагревании места соприкосновения стали и др. Ме.

4. Массспектральный – применяется при помощи сильных элементов и магнитных полей, происходит разделение газовых смесей на компоненты в соответствии с атомами или молекулярными массами компонентов. Применяется при исследовании смеси изотопов. инертных газов, смесей органических веществ.

Денситометрия – основана на измерении плотности (определение концентрации веществ в растворах). Для определения состава измеряют вязкость, поверхностное натяжение, скорость звука, электропроводность и т.д.

Для установления чистоты веществ измеряют температуру кипения или температуру плавления.

**Прогнозирование и расчет физико-химических свойств**

**Теоретические основы прогнозирования физико-химических свойств веществ**

**Приближенный расчет прогнозирования**

Прогнозирование подразумевает оценку физико-химических свойств на основании минимального числа легкодоступных исходных данных, а может и полагать полное отсутствие экспериментальной информации о свойствах исследуемого вещества (» абсолютное» прогнозирование опирается только на сведенья о стехиометрической формуле соединения).

Прогноз неизвестных характеристик основывается на соотношениях между физико-химическими величинами, которые не являются универсальными и абсолютно строгими, такие соотношения наз. Корреляциями.

**Закон соответственных состояний**

Одно из центральных положений теорий термодинамического подобия – закон соответственных состояний возникла как следствие из приведенного уравнения Ван-дер-Вальса:

 (для 1-го моля вещества)

a = 3PkVk2; b = 1/3 Vk;

где Р, Рк – давление и критическое давление;

V, Vk – обьем мольный и критический мольный обьем;

Т, Тк - температура и критическая температура;

a, b – постоянные Ван-дер-Вальса;

R – универсальная газовая постоянная;

Отношение параметра к критическому параметру – приведенный параметр:

 (1) – приведенное уравнение Ван-дер-Вальса;

Состояние веществ с одинаковыми значениями приведенных параметров наз. Соответствующими состояниями.

Уравнение (1) отсутствует параметр относящийся к конкретному веществу, поэтому можно ожидать, что оно выполняется для определений совокупности веществ, следует, что из (1) при равенстве двух приведенных параметров нескольких веществ, третий приведенный параметр также должен быть одинаковым для всех веществ – закон соответственных состояний.

**Теория термодинамического подобия**

Основная теория подобия заключается в том, что зависимость между характеристиками объектов, выраженная в безразмерной форме справедливо для большой совокупности подобных объектов.

Зависимость между свойствами д.б. обобщенная и носить универсальный характер, а свойства должны быть представлены в безразмерной форме:

ƒ (Тпр, Рпр, Vпр) = 0; (2)

Наличие такой зависимости для группы подобных веществ позволяет определить неизвестное свойство по известным значениям двух других свойств.

Уравнение (2) записывается относительно инварианта того свойства, которое подлежит определению с помощью закона соответствующих состояний.

Рпр= φ (Тпр, Vпр); (3)

Уравнение должно быть пригодным для расчета широкого спектра свойств, поэтому развитием теории термодинамического подобия привело к выводу о том, что в соответствующих состояниях подобных веществ одинаковы не только безразмерные параметры состояния, но и инварианты любых физико-химических свойств. Такой инвариант может быть безразмерной комбинацией любых физико-химических свойств:

упр= φ (Тпр, Vпр); (4) – двухпараметрическая формула закона соответственных состояний

Простые инварианты (симплексы) и сложные (комплексы) называются критериями подобия, следовательно уравнение (4) – является критериальным уравнением термодинамического подобия и выражает тот факт, что в терминах безразмерных параметров физико-химического поведения подобных веществ должно быть тождественным. Уравнение (4) можно применять только к термодинамически подобным веществам.

Критерии подобия. По подобию между объектами судят при сопоставлении для данных объектов определяемого критерия подобия, который составляется из величин заданных в условиях задачи, т.е. из заранее известных характеристик объектов и именуется определяющими критериями подобия.

Определяемый критерий термодинамического подобия должен характеризовать индивидуальность веществ, с точки зрения его принадлежности к определенной группе термодинамического подобия.

Если известен критерий термодинамического подобия (А) имеется две возможности практического использования уравнения (4):

1) определение конкретного вида уравнения (4) для различных групп термодинамически подобных групп веществ, т.е. для различных значений параметра А;

2) сделать зависимость (4) функцией подобия веществ, т.е. вывести параметр (А) в число аргумента критериального уравнения термодинамического подобия, тогда уравнение (4) становится пригодным для более широкого круга веществ, т.к. изменение параметра (А) означает переход от одной группы термодинамического подобия к другой.

Обобщенная модификация уравнения (4) будет иметь вид:

упр= φ (Тпр, Vпр, A, B); (5)

где А и В-безразмерный параметр, описывающий подобие самих веществ.

(5) – выражает обобщенный закон соответствующих состояний: термодинамически подобные вещества подчиняются единому критическому уравнению, связывающему безразмерные значения их физико-химических свойств.