

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

по дисциплине ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

1. Основные понятия и термины

Аналитическая химия – наука, развивающая теоретические основы химического анализа и разрабатывающая методы определения химического состава веществ и химического строения соединений.

Химический анализ – совокупность готовых приемов анализа, в результате применения которых устанавливается химический состав.

Обнаружение – установление факта присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце.

Определение – установление содержания (количества, концентрации) какого-либо компонента в изучаемом образце.

Химические методы обнаружения – методы, основанные на использовании аналитических реакций; аналитический сигнал наблюдают главным образом визуально.

Физические и физико-химические методы обнаружения – методы, основанные на изучении физических свойств исследуемых веществ (оптические, электрохимические, магнитные и др.); аналитический сигнал получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

Реагент специфический – реагент для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов.
Применяется при проведении дробного метода анализа.

Реагент избирательный (селективный) – реагент, который реагирует с ограниченным числом ионов.
Используют как в дробном, так и в систематическом анализе.

Реагент групповой – реагент на группу ионов с образованием одного и того же аналитического сигнала (чаще всего осадка).
Используется в систематическом анализе.

Дробный анализ – анализ, при котором искомые ионы можно обнаружить в отдельной порции исследуемого раствора, не прибегая к определенной схеме обнаружения ионов.

Систематический анализ – определенная последовательность обнаружения ионов – после того, как мешающие обнаружению ионы удалены или замаскированы.

Маскирование – подавление мешающего влияния посторонних ионов путем действия на них окислителей, восстановителей или комплексообразующих веществ.

Аналитический сигнал – среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемых компонентов.

Градуировочная характеристика – зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого

компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц, графиков.

Градуировочный график может представлять зависимость между преобразованными величинами аналитического сигнала и определяемого содержания.

Коэффициент чувствительности (S) – значение первой производной градуировочной функции при данном определяемом содержании. Для градуировочных графиков, построенных без преобразования аналитического сигнала и определяемого содержания. Коэффициент чувствительности (S) равен угловому коэффициенту градуировочного графика:

$$S = (dy/dc)c_i.$$

Диапазон определяемых концентраций – предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний.

Предел обнаружения ($C_{\min, p}$, мкг/мл) – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено или идентифицировано данным методом с какой-то допустимой погрешностью (P – доверительная вероятность).

Активность (a) – эффективная, кажущаяся концентрация вещества (иона), соответственно которой оно действует в химической реакции. Выражается в тех же единицах, что и концентрация раствора (моль/л).

Коэффициент активности (f или γ) – отношение активности к действительной концентрации иона (c):

$$f = a/c$$

2. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Наиболее часто применяемым объектом в анализе являются растворы. Раствор – система, состоящая из растворителя и одного или нескольких растворенных компонентов. Наиболее важной характеристикой растворов является концентрация – количество единиц массы растворённого вещества в единице объёма раствора или в единице массы растворителя (раствора).

В зависимости от выбранной единицы измерения концентрации раствора делятся на **объёмные** и **массовые**.

ОБЪЁМНЫЕ концентрации – количество единиц массы растворенного вещества в единице объёма раствора.

Эти концентрации очень удобны в расчетах, но зависят от температуры. В зависимости от единиц массы растворенного вещества и единиц **объёмов** раствора находят применение следующие концентрации:

2.1. Молярная концентрация или молярность – количество молей растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора.

Обозначается: C_M , M . Размерность (моль/л).

Молярная концентрация рассчитывается по уравнению

$$C_M = \frac{m \times 1000}{M \times V}, \quad (1.8)$$

где C_M - молярная концентрация, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$; m - масса растворенного вещества, г; M - молярная масса растворенного вещества, г; V - объём приготовленного раствора, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров к литрам.

2.2. Молярная концентрация эквивалента или нормальность – количество моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора. Обозначается: C_N , N , N . Размерность: (моль-экв)/л.

Рассчитывается по уравнению

$$C_H = \frac{m \times 1000}{V \times \mathcal{E}}, \quad (1.9)$$

где C_H – нормальная концентрация раствора, $\frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$; m – масса растворенного вещества, г; $\mathcal{E}$ – молярная масса эквивалента, г; V – объём приготовленного раствора, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров к литрам.

2.3. Титр раствора – количество граммов растворенного вещества, содержащееся в одном миллилитре раствора. Обозначается: T Размерность: г/мл. Рассчитывается по уравнению

$$T = \frac{m}{V}, \quad (1.10)$$

где T – титр раствора, г/мл;

m – масса растворенного вещества, г;

V – объём полученного раствора, мл.

Титр раствора по определяемому веществу – эта концентрация часто применяется в количественном анализе. Титр раствора по определяемому веществу показывает, сколько граммов определяемого вещества соответствует одному миллилитру раствора титранта.

Обозначается: $T_{B/A}$. Размерность: (г А/мл В). Рассчитывается по уравнению

$$T_{B/A} = \frac{m_B \cdot \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B \cdot V}, \quad (1.11)$$

где $T_{B/A}$ – титр раствора вещества В по определяемому веществу А, (г А/мл В);

m_B – масса растворенного вещества В, г; V – объём полученного раствора,

мл; $\mathcal{E}_A$ и $\mathcal{E}_B$ – молярные массы эквивалентов веществ А и В, г.

МАССОВЫЕ концентрации – количество единиц массы растворенного вещества в единице массы раствора или растворителя.

Эти концентрации не изменяются при изменении температуры, но неудобны в работе, так как требуют длительной и трудоёмкой операции взвешивания.

2.4. Моляльная концентрация или **моляльность** показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в одном килограмме растворителя. Обозначается: C_m , m_i . Размерность: $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$. Рассчитывается по уравнению

$$C_m = \frac{m}{M \cdot q}, \quad (1.12)$$

где C_m - моляльность, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, m - масса растворенного вещества, г; q - масса растворителя, кг.

2.5. Мольная доля показывает, какую часть от общего количества молей раствора составляет растворенное вещество или растворитель. Обозначается: X_i . Рассчитывается по уравнению

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.13)$$

где X_i - мольная доля i -го компонента; n_i - количество молей i -го компонента в растворе, моль; $\sum n_i$ - сумма молей всех компонентов раствора, моль.

Если раствор - бинарный, то есть состоит из растворенного вещества и растворителя, в этом случае сумма мольных долей растворителя и растворенного вещества равна 1.

$$X_i + X_o = 1, \quad (1.14)$$

где X_o - мольная доля растворителя.

При умножении мольной доли компонента раствора на 100, получают мольную долю в процентах ($X_i, \%$)

$$X_i, \% = X_i \cdot 100. \quad (1.15)$$

2.6. Массовая доля в процентах показывает количество граммов растворенного вещества в 100 г раствора. Обозначается: $w, \%$. Рассчитывается по формуле

$$w, \% = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}} \cdot 100, \quad (1.16)$$

где $m_{p.в.}$ - масса растворенного вещества, г; $m_{p-ра}$ - масса раствора, г.

При переходе от объёмной концентрации к массовой и наоборот, необходимо учитывать плотность раствора.

Плотность раствора – масса единицы раствора. Обозначается: ρ или d . Единица измерения: $\frac{г}{см^3}$, $\frac{г}{мл}$, $\frac{кг}{дм^3}$, $\frac{кг}{м^3}$. Рассчитывается по уравнению

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1.17)$$

где ρ – плотность раствора, $\frac{г}{мл}$; m - масса раствора, г; V - объём раствора, мл.

3. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1

Определить молярную и моляльную концентрацию 87,69% раствора серной кислоты, плотность которого $1.8 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$.

Решение.

Рассчитаем молекулярную массу серной кислоты

$$M_{H_2SO_4} = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г}.$$

Тогда количество молей серной кислоты в 87,69% растворе будет составлять

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}},$$

где - $n_{H_2SO_4}$ - количество молей H_2SO_4 , *моль*; $m_{H_2SO_4}$ - масса серной кислоты, *г*;
 $M_{H_2SO_4}$ - молярная масса серной кислоты, $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

$$n_{H_2SO_4} = \frac{87,69}{98} = 0,895 \text{ моль}.$$

Определим массу растворителя – воды, приходящуюся на 87,69 г или 0,895 *моль* кислоты

$$m_{H_2O} = m_{p-pa} - m_{H_2SO_4},$$

где m_{H_2O} - масса воды в 100 г раствора, *г*; m_{p-pa} - масса раствора, 100 г; $m_{H_2SO_4}$ - масса серной кислоты в 100 г раствора (процентная концентрация), *г*.

$$m_{H_2O} = 100 - 87,69 = 12,31 \text{ г}.$$

Рассчитаем моляльность данного раствора

0,895 *моль* H_2SO_4 приходится на 12,31 г воды,

x моль H_2SO_4 приходится на 1000 г воды

$$m_i = x = \frac{0,895 \cdot 1000}{12,31} = 72,7 \text{ моль/кг}.$$

Определим, какой объём занимает 100 г данного раствора

$$V = \frac{m_{p-pa}}{\rho} = \frac{100}{1,8} = 55,55 \text{ мл}.$$

Рассчитаем молярность данного раствора

В 55,55 мл раствора содержится 0,895 моль H_2SO_4 ,

а в 1000 мл раствора содержится x моль H_2SO_4

$$x = \frac{0,895 \cdot 1000}{55,55} = 16,11 \text{ моль/л}.$$

Сократив эти рассуждения, можно получить прямые формулы расчета молярности и моляльности раствора.

$$C_M = \frac{w \cdot 10 \cdot \rho}{M}, \quad (1.18)$$

$$C_m = \frac{w \cdot 1000}{M(100 - w)}. \quad (1.19)$$

Задача 2.

Вычислить **нормальную** и **процентную** концентрацию соляной кислоты, образующейся при растворении 7,3 г хлористого водорода в 150 мл воды. Плотность раствора принять равной плотности воды.

Решение.

Так как плотность воды равна 1 г/см^3 , можно считать её объём равным массе. Поэтому масса полученного раствора

$$m_{p-pa} = m_{H_2O} + m_{HCl} = 150 + 7,3 = 157,3 \text{ г}.$$

Определим количество моль-эквивалентов HCl в 7,3 г (так как соляная кислота имеет один ион водорода, её нормальность равна молярности), считав молярную массу $HCl = 1 + 35,5 = 36,5$ г.

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{7,3}{36,5} = 0,2 \text{ моль-экв.}$$

Затем находим нормальность

В 157,3 мл раствора содержится 0,2 моль-экв HCl ,

а в 1000 мл раствора содержится x моль-экв HCl

$$x = \frac{0,2 \cdot 1000}{157,3} = 1,27 \text{ моль-экв/л.}$$

Рассчитаем массовую долю HCl процентах данного раствора по уравнению (1.16)

$$w_{HCl, \%} = \frac{m_{HCl}}{m_{p-pa}} \cdot 100 = \frac{7,3}{157,3} \cdot 100 = 4,64\%.$$

Задача 3.

Определить **массовую долю в процентах, моляльность, титр** раствора и мольную долю растворенного вещества после растворения в 200 мл воды 8 г едкого натра. $\rho_{p-pa} = 1 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Чтобы рассчитать массу полученного раствора, определим массу H_2O

$$m_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} = 200 \cdot 1 = 200 \text{ г.}$$

$$m_{p-pa} = m_{H_2O} + m_{NaOH} = 200 + 8 = 208 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю $NaOH$ в процентах в полученном растворе по уравнению (1.16)

$$w_{NaOH, \%} = \frac{m_{NaOH}}{m_{p-pa}} \cdot 100 = \frac{8}{208} \cdot 100 = 3,85\%.$$

Для определения моляльности раствора рассчитаем молярную массу $NaOH$ - $M = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль}$. Затем находим количество молей едкого натра

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ моль}.$$

Определяем моляльность полученного раствора из пропорции

0,2 моль $NaOH$ растворено в 200 мл воды,

x моль $NaOH$ растворено в 1000 мл воды

$$x = \frac{0,2 \cdot 1000}{200} = 2 \text{ моль/кг}.$$

Рассчитаем титр раствора по уравнению (1.10)

$$T = \frac{m_{NaOH}}{V_{p-pa}} = \frac{8}{208} = 0,038 \text{ г/мл}.$$

Находим количество молей воды

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{200}{18} = 11,11 \text{ моль}.$$

Рассчитаем мольную долю растворенного вещества по уравнению (1.13)

$$X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}} = \frac{0,2}{0,2 + 11,11} = 0,018.$$

Задача 4.

Определить необходимое количество силикованадия, содержащего 48% ванадия для получения 10 тонн сплава, содержащего 1,5% ванадия.

Решение.

Рассчитываем количество ванадия, содержащегося в 10 тоннах стали, содержащей 1,5% ванадия по пропорции

1,5 тонны ванадия содержится в 100 тоннах стали,

x тонн ванадия содержится в 10 тоннах стали

$$x = \frac{1,5 \cdot 10}{100} = 0,15 \text{ т} = 150 \text{ кг} .$$

Находим необходимое количество силикованадия, в котором содержится 150 кг ванадия

48 кг ванадия содержится в 100 кг силикованадия,

150 кг ванадия содержится в x кг силикованадия

$$x = \frac{150 \cdot 100}{48} = 312,5 \text{ кг} .$$

Задача 5.

Определить **процентную концентрацию** и **моляльность** раствора, полученного при сливании 200 мл 50% раствора серной кислоты, плотностью $1,4 \text{ г/мл}$, с 2 л 10,6% раствора серной кислоты, плотностью $1,07 \text{ г/мл}$.

Решение.

Находим массу 50% и 10,6% растворов H_2SO_4

$$m_{50} = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г} ; \quad m_{10,6} = 2000 \cdot 1,07 = 2140 \text{ г} .$$

Определим массу образовавшегося раствора

$$m_{50} + m_{10,6} = 280 + 2140 = 2420 \text{ г} .$$

Рассчитываем содержание кислоты в 50% растворе

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w \cdot m_{p-pa}}{100} = \frac{50 \cdot 280}{100} = 140 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 .$$

Подобный расчет проведем и для 10,6% раствора

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w \cdot m_{p-pa}}{100} = \frac{10,6 \cdot 2140}{100} = 226,84 \text{ г} .$$

Находим количество кислоты и воды в полученном растворе

$$m_{H_2SO_4} = 140 + 226,84 = 366,84 \text{ г} ;$$

$$m_{H_2O} = m_{p-pa} - m_{H_2SO_4} = 2420 - 366,84 = 2053,16 \text{ г } H_2O .$$

Рассчитываем массовую долю H_2SO_4 в процентах

$$w_{H_2SO_4}, \% = \frac{m_{к-мы} \cdot 100}{m_{p-pa}} = \frac{366,84 \cdot 100}{2420} = 15,16\% .$$

Рассчитываем молярную концентрацию, вычислив предварительно количество молей кислоты в полученном растворе

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{366,84}{98} = 3,743 \text{ моль} .$$

Отсюда молярность раствора

$$C_m = \frac{n_{H_2SO_4} \cdot 1000}{m_{H_2O}} = \frac{3,743 \cdot 1000}{2053,16} = 1,82 \text{ моль/кг} .$$