

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физической и прикладной

Аналитическая химия
Химия ВМС

Методические материалы и контрольные задания для подготовки к лабораторным и практическим занятиям студентов специальностей 050501, 140211, 150202, 151001, 151002, 190201, 190202, 190601, 190603, 190702, 200503, 220301, 280101, 220601 080502

Курган 2010

Кафедра: «Физической и прикладной химии»

Дисциплина: «Химия»

Составили: доцент, канд. хим. наук Л.В. Мосталыгина

доцент, канд. биол. наук С.Н. Елизарова

старший преподаватель А.В. Костин

Утверждены на заседании кафедры «28» июня 2010г.

Рекомендованы методическим советом

университета

«30» июня 2010г.

СОДЕРЖАНИЕ

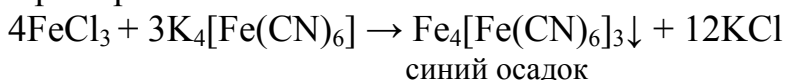
1. Тема 1: Элементы аналитической химии	4
2. Тема 2: Химия высокомолекулярных соединений	18
Список литературы	30

Тема 1. Элементы аналитической химии

Аналитическая химия решает два вопроса: *из каких* химических элементов состоит вещество и *в каких количественных соотношениях* находятся в нем элементы и ионы. В соответствии с этим она подразделяется на *качественный* и *количественный* анализ.

Сигнал, дающий информацию о химическом составе вещества, называется *аналитическим сигналом*.

Пример:



Появление осадка, окрашенного в интенсивный синий цвет, - аналитический сигнал.

Для получения таких сигналов используют:

- 1) химические реакции;
- 2) химические и физические свойства самих веществ.

Поэтому все методы аналитической химии делят на:

1. Химические;
2. Физические;
3. Физико-химические;
4. Биохимические.

При химических методах определяемый элемент или ион переводят в какое-либо новое соединение, обладающее характерными свойствами. Химическое превращение, которое при этом происходит, называется аналитической реакцией, а вещество, ее вызывающее – реактивом или реагентом.

Для получения сигнала в аналитической химии используют различные типы реакций:

1. Окислительно-восстановительные;
2. Кислотно-основные;
3. Осаждение;
4. Комплексообразование.

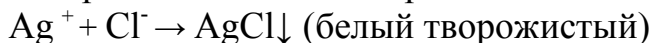
Исходя из количества веществ, которые берут для анализа, различают:

1. Макрометоды
2. Микрометоды
3. Полумикрометоды

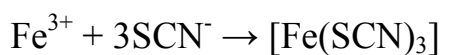
Чаще используют полумикроанализ, когда масса твердого вещества составляет 10-30 мг, а объем раствора 1-1,5 мл.

В основе качественного анализа неорганических веществ лежат, главным образом, реакции:

1. Образование осадка определенного цвета и формы:



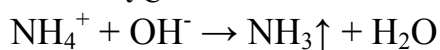
2. Образование окрашенного растворимого комплексного соединения:



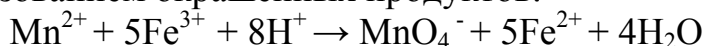
красный раствор

3. Образование газа со специфическими физическими и химическими свойствами:

t°C



4. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных продуктов:



Реакции проводят «мокрым» путем (в растворе), их осуществляют в пробирке, на предметном стекле (микрористаллоскопические), на капельной пластинке (капельные реакции). Существуют и реакции, проводимые «сухим» путем: метод растирания, получение цветных стекол ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Cr_2O_3), реакции окрашивания пламени (Ba^{2+} дает зеленую окраску), получение металлических корольков (по цвету судят о составе).

Количественный анализ может быть *химическим*, *физическим*, *физико-химическим*. Гравиметрический, титриметрический, газовый анализ – это химические методы анализа. В основе гравиметрического метода лежит закон постоянства состава и закон эквивалентов.

Гравиметрический анализ – определение массы и содержания какого либо элемента или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе, в процентах.

Титриметрия – метод анализа, основанный на точном измерении объема раствора по бюретке (точность 0,01 мл).

Титр – один из способов выражения концентрации растворов – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (Т, г/мл).

Титрование – прибавление раствора с точно известной концентрацией (титранта) из бюретки к анализируемому раствору до наступления точки эквивалентности.

Точка эквивалентности (т.э.) – момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества.

Конечная точка титрования (к.т.т.) - точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, окраска) резко меняется. К.т.т. не всегда совпадает с т.э.

Индикатор — вещество, которое резко меняет свое свойство (например, окраску) вблизи к.т.т.

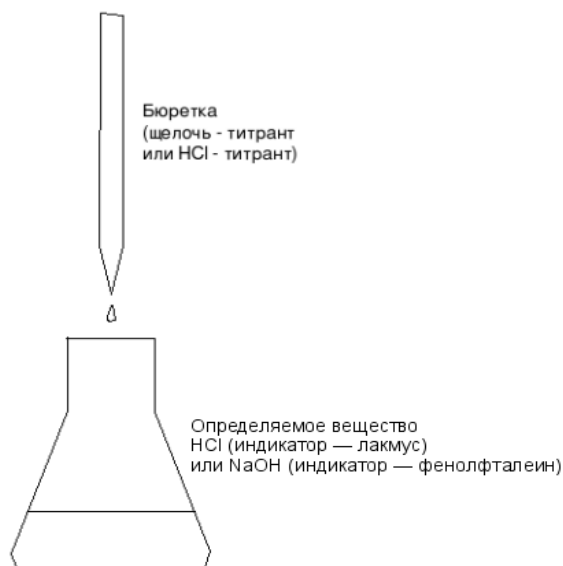


Рис. 1. Схема титровальной установки

Титрант - HCl – (индикатор - лакмус); титрант NaOH – (индикатор - фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый). В колбе соответственно – NaOH или HCl

$$C_T V_T = C_X V_X, \text{ где}$$

C_T, V_T – концентрация и объем титранта;

C_X, V_X - концентрация и объем анализируемого вещества.

Кривые титрования – графическая зависимость концентрации участника реакции, протекающей при титровании от объема добавленного титранта.

Растворы в титриметрии бывают:

- 1) анализируемые;
- 2) рабочие (титранты) – ими титруют;
- 3) исходные - используют для установки титра рабочих растворов.

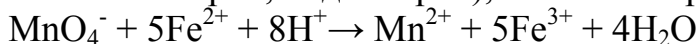
Пример: HCl – рабочий раствор; NaOH – анализируемый раствор. HCl приготовить с точно заданной концентрацией нельзя, поэтому его титр устанавливают по раствору $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, который готовят по точной навеске и с точной концентрацией из $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (это исходный раствор).

Методы титриметрического анализа классифицируют по реакциям, лежащим в основе титриметрических определений:

а) методы кислотно-основного титрования (нейтрализации), связаны с процессом передачи протона:

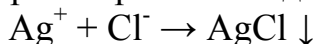


б) методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия, перманганатометрия, иодометрия), связаны с процессом передачи электронов:



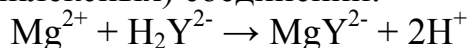
перманганатометрия

в) методы осаждения, основаны на реакциях образования малорастворимых соединений:



аргентометрия

г) методы комплексообразования – реакции образования координационных (комплексных) соединений:

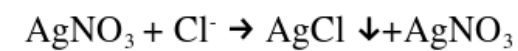


компексонометрия

По приемам титрования выделяют:

а) метод прямого титрования – определяемый ион непосредственно титруют раствором реагента или наоборот (HCl титруют раствором NaOH или наоборот);

б) метод обратного титрования – к анализируемому раствору добавляют некоторый (определенный) избыток реагента и его оставшийся избыток после протекания реакции оттитровывается другим реагентом;



заведомый

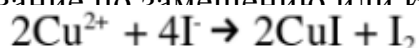
избыток

точный

избыток

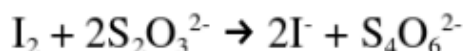


в) метод замещения – используют, если определяемый ион непосредственно не взаимодействует с рабочим раствором или реагирует с ним в нестехиометрических количествах или не дает реакции с индикатором – титрование по замещению или косвенное:



произвольный
избыток

выделяется



Расчеты в титриметрии

1) Закон эквивалентов – вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}$$

2) Следствие – правило пропорциональности – в точке эквивалентности объемы прореагировавших веществ обратно пропорциональны их нормальностям:

$$C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{ЭКВ}}(B) \cdot V(B)$$

$$n_{\text{ЭКВ}} = C_{\text{ЭКВ}} \cdot V(\text{раствор})$$

Если объем измеряется в л, то получают число моль;

если объем измеряется в мл, то получают число миллимоль:

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(B)} \text{ г/мл};$$

$$T(A) = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} \text{ г/мл}$$

Физические и физико-химические методы анализа

1. *Хроматографические методы анализа* – основаны на сорбционных процессах. Наиболее распространены:

- 1) распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое;
- 2) ионообменная хроматография;
- 3) газожидкостная хроматография.

2. *Спектроскопические методы анализа* – основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Наибольшее практическое применение нашли:

1. Спектрофотометрия и фотометрия;
2. Эмиссионный спектральный анализ;
3. Эмиссионная фотометрия пламени;
4. Атомно-абсорбционная спектроскопия;
5. Люминесценция;
6. Рентгенофлуоресцентный анализ.

3. *Кинетические методы анализа* – основаны на зависимости скорости химической реакции от концентрации вещества;

4. *Электрохимические методы анализа* – основаны на электрохимических свойствах определяемых веществ:

1. Прямая потенциометрия (ионометрия) для определения содержания ионов и рН; потенциометрическое титрование;
2. Вольтамперометрия;
3. Кондуктометрия;
4. Кулонометрия.

Остановимся на самых важных:

1) *хроматография* – метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной.

Сущность хроматографии: хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси относительно неподвижной.

Подвижная фаза – жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ).

Неподвижная фаза - чаще всего твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют носителем.

При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Каждый компонент смеси сорбируется в соответствии со сродством к материалу неподвижной фазы (вследствие адсорбции или других механизмов), поэтому неподвижную фазу называют *сорбентом*. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижную фазу и передвигаться с ней дальше, затем снова сорбироваться. Таким образом, происходит распределение компонентов между двумя фазами. Сродство

молекул компонентов к сорбентам разное, поэтому происходит разделение при передвижении смеси вдоль сорбента.

По технике выполнения хроматографирования выделяют колоночную и плоскостную хроматографию. По агрегатному состоянию фаз – газовую (газотвердофазная, газожидкостная); жидкостную (жидкость – твердофазная, жидкость - жидкостная). По механизму взаимодействия веществ – сорбционные и гель-фильтрационные.

Приборы в хроматографии – хроматограф. Графическая зависимость аналитического сигнала (а.с.) от времени (t) и объема (V) — это хроматограмма. Вид хроматограммы:



Рис. 2. Пример хроматограммы

2) *спектроскопические методы*. Используются энергетические переходы в атомах и молекулах. Изменяются энергетические состояния атомов и молекул. Наиболее легко совершают переходы внешние, легко возбудимые электроны, их называют *оптическими* и соответствующие методы - тоже *оптическими*. Из них наиболее значимым с практической точки зрения является *абсорбционная молекулярная спектроскопия*. Если молекулы поглощают (абсорбируют) видимое и ультрафиолетовое излучение, то метод называется *спектрофотометрия, или фотометрия*.

Спектральный прибор имеет основные узлы:

1. Источник излучения;
2. Устройство для выделения пучка фотонов с одинаковой или близкими частотами (светофильтр или монохроматор);
3. Отделение для установки исследуемого образца (кюветное отделение);
4. Приемник излучения (детектор);
5. Преобразователь сигнала.

В кювете, которая изготовлена из кварцевого стекла и помещается в кюветное отделение, находится определяемое вещество и реактив. Определяемое вещество должно образовывать с реактивом окрашенное прозрачное соединение (фотометрия), но может образованное соединение оставаться и бесцветным (спектрофотометрия).

Свет поглощается раствором избирательно, при некоторых длинах волн свет поглощается интенсивно, при других – нет. Поэтому из исходного светового полихроматического потока выделяют монохроматическое излучение, при котором поглощение максимально (светофильтр или монохроматор).

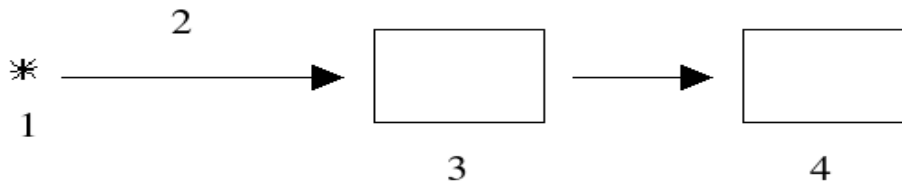
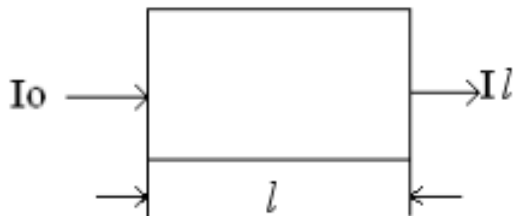


Рис. 3. Схема прибора для фотометрии

1 - источник излучения, 2 - монохроматор, 3 - кюветное отделение, 4 - приемник излучения;

Пусть I_0 интенсивность исходного монохроматического потока.



l – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы)

I_1 – интенсивность светового потока, прошедшего через поглощающий раствор.

Количественное поглощение системой излучения описывается законами:

- 1) Бугера-Ламберта-Бера;
- 2) аддитивности

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

математическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера;

A — оптическая плотность;

ε_λ — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны λ (зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры и длины волны);

l – толщина светопоглощающего слоя, см;

C – молярная концентрация определяемого вещества, моль/л.

$\frac{I_1}{I_0} = T$ - пропускание, показывает, какая доля падающего на раствор света поглощается, выражается в долях или в процентах.

$$A = 2 - \lg T$$

Формулировка закона Бугера-Ламберта-Бера: количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора.

Графически зависимость A от C представлена на рисунке:

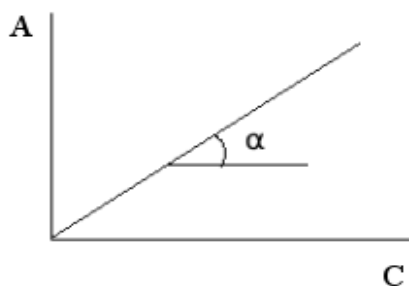


Рис. 4. Графическая зависимость оптической плотности от концентрации $\text{tg } \alpha = \varepsilon$ – при фиксированном l (толщине поглощающего слоя) является характеристикой чувствительности метода.

Закон аддитивности: оптическая плотность – экстенсивное свойство вещества, поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них в отсутствие химического взаимодействия между ними:

$$A = \varepsilon_1 \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot C_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_m \cdot C_m \cdot l = l \cdot (\varepsilon_1 \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_m \cdot C_m).$$

Электрохимические методы анализа

В основе электрохимических методов анализа лежат процессы, протекающие на электродах или в приэлектродном пространстве. При проведении анализа применяют либо функциональную зависимость силы тока (I), электрической проводимости (κ), потенциала (E) от концентрации раствора, либо используют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом.

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I , мкА, mA	$I = f(E)$	Вольтамперометрия (частный случай полярографии)
Количество электричества, Q , Кл	$I = \text{const}$ $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность, κ , См/см	$I = 1000 \text{ Гц}$	Кондуктометрия
Масса, m , г	$I = \text{const}$ $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Наибольшее применение находит *потенциометрия*. Потенциометрия – методы анализа, основанные на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической (потенциометрической) ячейки от

концентрации (активности) определяемого вещества. Потенциал электрода связан с активностью (концентрацией) вещества, участвующего в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \cdot \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}, \text{ где}$$

E – потенциал индикаторного электрода, мВ;

E° – стандартный потенциал, мВ;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

n – число отданных или принятых электронов;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл;

a_{ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

Простейшая электрохимическая ячейка (гальванический элемент) состоит из 2 электродов. Потенциал одного из них (индикаторного) зависит прямо или косвенно от концентрации определяемого иона. Вторым электродом является электродом сравнения, относительно него измеряют потенциал индикаторного электрода. Индикаторным электродом является стеклянный (чаще всего для измерения pH), ионоселективные мембранные электроды (измерение концентрации Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , S^{2-} , NO_3^- , F^- и многих других ионов); металлические электроды (Pt, Ag и др.).

Используют также косвенный потенциометрический метод – потенциометрическое титрование. Строят кривую титрования и по ней определяют точку эквивалентности (конечную точку титрования (к.т.т.)).

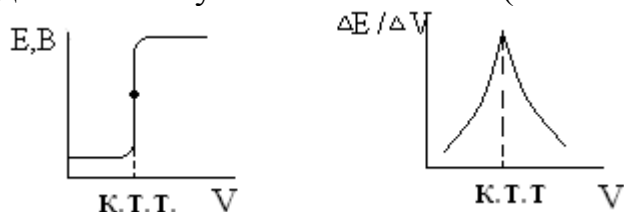


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования

Преимущества потенциометрического титрования – титрование в окрашенных и мутных средах, простота аппаратуры, экспрессность.

Примеры решения задач

1. Какой объем 0,5 н NaOH надо затратить до точки эквивалентности при анализе 20 мл 0,3 н раствора H_2SO_4 .

Решение

В соответствии с законом эквивалентов (правило пропорциональности)

$$20 \cdot 0,3 = 0,1 \cdot V_x;$$

6

$$V_x = \frac{6}{0,5} = 12 \text{ мл}$$

2. Чему равна молярная концентрация раствора NaOH, если на титрование 20,00 мл 0,1985 М раствора идет 16,33 мл раствора NaOH.

Решение

В соответствии с законом эквивалентов:

$$20 \cdot 0,1985 = 16,33 \cdot C_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2431 \text{ моль/л.}$$

3. Сколько мл H_2SO_4 ($\rho = 1,070 \text{ г/см}^3$) с массовой долей H_2SO_4 около 10 % нужно взять для анализа, чтобы на ее титрование пошло 20 мл 2,0 М раствора NaOH.

Решение.

$$n_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 2 \cdot 20 = 40 \text{ ммоль};$$

$$n_{\text{экв}} = n(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 40 \text{ ммоль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 49,039 = 1,96156 \text{ г}$$

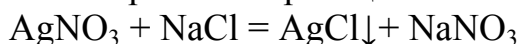
$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 100}{\omega} = \frac{1,96156 \cdot 100}{10} = 19,6156 \text{ г}$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{19,6156}{1,070} = 18,3 \text{ мл}$$

4. Определите массу осадка, образовавшегося при сливании 50 мл 0,2 н. раствора AgNO_3 и 100 мл 0,1 н раствора NaCl .

Решение.

Уравнение реакции:



Найдем число миллимолей эквивалентов AgNO_3 и NaCl :

$$n(\text{AgNO}_3) = 50 \cdot 0,2 = 10 \text{ ммоль};$$

$$n(\text{NaCl}) = 100 \cdot 0,1 = 10 \text{ ммоль}.$$

Таким образом, вещества взяты в эквивалентных количествах, значит, по уравнению реакции, масса выпавшего осадка равна 10 ммоль.

$$\text{Масса осадка AgCl равна } m(\text{AgCl}) = 143,37 \text{ г/моль} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,43 \text{ г.}$$

4. При фотометрировании стандартного раствора вещества с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л получена величина оптической плотности 0,392, если толщина поглощающего слоя $l=2$ см. Рассчитайте величину молярного коэффициента поглощения вещества. Рассчитайте пропускание.

Решение.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера $A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$

найдем молярный коэффициент поглощения:

$$\varepsilon_\lambda = 0,392 / (2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}) = 980 \text{ л/моль} \cdot \text{см.}$$

$A = 2 - \lg T$, значит, $T = 10^{2-A} = 10^{2-0,392} = 40,55\%$.

5. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до 100,0 мл. К 5,0 мл раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до 50,0 мл и фотометрируют при $l=1,0$ см, $\lambda_{\text{эфф.}} = 470$ нм ($\epsilon_{\lambda} = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислите массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435 и приближительная массовая доля никеля в стали равна 0,5%.

Решение

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера $A = \lg \frac{I_0}{I_l} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$

найдем концентрацию фотометрируемого раствора:

$C = 0,435 / (1 \cdot 1,30 \cdot 10^4) = 3,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

по условию задачи раствор разбавили в 10 раз:

$V_{\text{колбы}} / V_{\text{валиквоты}} = 50,0 / 5,0 = 10$, значит в исходном растворе в объеме 100,0 мл (0,1 л) концентрация была $C_0 = 3,346 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Найдем массу никеля: $C_0 = m(\text{Ni}) / M(\text{Ni}) \cdot V$. Значит, $m(\text{Ni}) = C_0 \cdot M(\text{Ni}) \cdot V = 3,346 \cdot 10^{-4} \cdot 58,7 \cdot 0,1 = 0,001964$ г

$\omega(\text{Ni})\% = \{m(\text{Ni}) / m(\text{стали})\} \cdot 100\%$.

Найдем $m(\text{стали}) = m(\text{Ni}) \cdot 100\% / \omega(\text{Ni})\% = 0,001966 \cdot 100\% / 0,5\% = 0,3928$ г

Задачи для самостоятельного решения

1. 25 мл 0,1 н раствора едкого натра прибавлено к 25 мл раствора соляной кислоты. Среда стала нейтральной. Какова молярная концентрация эквивалентов кислоты?

2. Слиты одинаковые объемы 20%-х растворов едкого калия и соляной кислоты. Какова среда полученного раствора? Подтвердите расчетами.

3. Какой объем 0,5 н раствора серной кислоты потребуется для осаждения ионов бария из 50 мл 0,3 н. раствора BaCl_2 ?

4. Молярный коэффициент поглощения воднорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $\epsilon_{\lambda} = 1,30 \cdot 10^4$. Рассчитайте оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $l=1,0$ см и его пропускание.

5. Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют необходимые реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при $\lambda_{\text{эфф.}}=420$ нм ($\epsilon_{\lambda} = 6,0 \cdot 10^3$) и $l=5,0$ см. Рассчитайте массу навески кислоты для анализа, если $\omega(\text{Fe})\% = 0,001\%$.

Тестовое задание

1. Формула реагента, используемого для качественного определения Cl^- - ионов, имеет вид:

а) AgI ; б) AgNO_3 ; в) Ag_3PO_4 ; г) Ag_2S .

2. Масса растворенного вещества в 500 мл 0,1 М раствора серной кислоты равна:

- а) 24,5 г; б) 9,8 г; в) 49 г; г) 4,9 г

3. Масса осадка, образовавшегося при сливании 50 мл 0,2 н раствора AgNO_3 и 100 мл 0,1 н раствора NaCl , равна:

- а) 1,44 г; б) 2,88 г; в) 2,16 г; г) 0,72 г.

4. Объем 0,2 н. раствора серной кислоты необходимый для осаждения ионов бария из 60 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 , равен:

- а) 30мл; б) 120 мл; в) 60 мл; г) 90 мл.

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

- а) полярография; б) кондуктометрия;
в) потенциометрия; г) кулонометрия.

6. Различная способность веществ к адсорбции используется в:

- а) полярографии; б) рентгенографии;
в) томографии; г) хроматографии.

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

- а) длина волны; б) интенсивность измерения;
в) оптическая плотность; г) интенсивность окраски.

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

- а) кулонометрия; б) полярография;
в) кондуктометрия; г) потенциометрия.

Лабораторная работа *«Кислотно-основное титрование»*

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция:



При помощи этого метода проводят определение кислот, оснований, гидролизующихся солей, азота, серы в органических соединениях. В зависимости от применяемого титранта различают алкалиметрию и ацидиметрию.

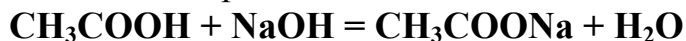
Метод определения	Титрант	Определяемое вещество	Первичный стандарт	Вторичный стандарт
алкалиметрия	щелочь	Кислоты, соль pH<7	H ₂ C ₂ O ₄	HCl
ацидиметрия	кислота	Щелочь, соль pH>7	Na ₂ B ₄ O ₇	KOH

ПРАВИЛА ТИТРОВАНИЯ

1. Перед работой всю посуду тщательно моют, ополаскивают дистиллированной водой
2. Бюретку и пипетку ополаскивают тем раствором, которым затем их наполняют.
3. При титровании следят, чтобы носик в бюретке был заполнен раствором.
4. Каждый раз титрование начинают с нуля по бюретке.
5. При выливании раствора из пипетки нельзя выдувать последние капли, следует прикоснуться носиком пипетки к стенке колбы.
6. Титрование проводят методом пипетирования, поэтому исследуемый раствор в мерной колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают.
7. Сначала проводят ориентировочное титрование, а потом точное не менее 3 раз и рассчитывают среднее значение.

Лабораторная работа
«Определение уксусной кислоты»

Реакция, лежащая в основе определений:



Методика определения

1. Исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 50 мл разбавьте водой до метки.
2. К 10мл раствора прилейте 2 капли фенолфталеина и оттитруйте щелочью до бледно-розовой окраски. Сначала проведите ориентировочное титрование, а затем точное - не менее 3 раз.
3. Рассчитайте массу уксусной кислоты в 50 мл раствора.
4. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку определения.

Протокол анализа

C (NaOH) = (точное значение)

V(CH₃COOH) = 10 мл;

V (колба) = 50 мл;

V (NaOH) = (четыре значения)

V₀ – ориентировочное титрование;

точное титрование: V₁ =

V₂ =

V₃ =

V среднее – среднее арифметическое из трех последних значений.

Расчет проводится по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}$$

Тема 2. Химия высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения ВМС (полимеры) – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которые содержат *повторяющиеся группировки* атомов.

Классификация

1. По способу получения

Природные	ВМС растительного и животного происхождения	Целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук
Химические	Искусственные ВМС (получают путем переработки природных ВМС)	Эфиры целлюлозы
	Синтетические ВМС (получают синтеза из низкомолекулярных веществ)	Полиэтилен, полистирол, СК, лавсан, капрон

2. По свойствам и применению:

1. Пластмассы.
2. Эластомеры (каучуки, резины).
3. Волокна.

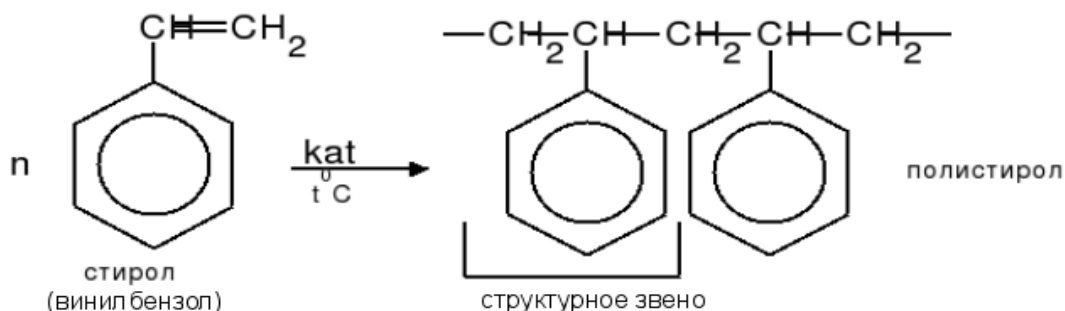
Основные понятия (структурные)

Мономер – низкомолекулярное вещество, из которого образуются молекулы полимеров.

Молекула полимера – является макромолекулой.

Структурное звено полимера – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.




Степень полимеризации (n) – число, которое показывает, сколько молекул мономеров соединяется в макромолекулу полимера.



$n = 100 - 100000$ и выше

Для полимера берется среднее значение степени полимеризации ($n_{\text{ср}}$), т.к. макромолекулы могут иметь разную длину $M_{\text{гполимера}} = M_{\text{гструкт. звена}} \cdot n_{\text{ср}}$ (относительная молекулярная масса полимера равна относительной молекулярной массе структурного звена умноженной на среднее значение степени полимеризации).

Геометрическая (пространственная) структура полимеров

Линейные полимеры		Целлюлоза, амилоза
Разветвленные полимеры		Амилопектин
Сетчатые (сшитые) полимеры		Фенолформальдегидные смолы, резина

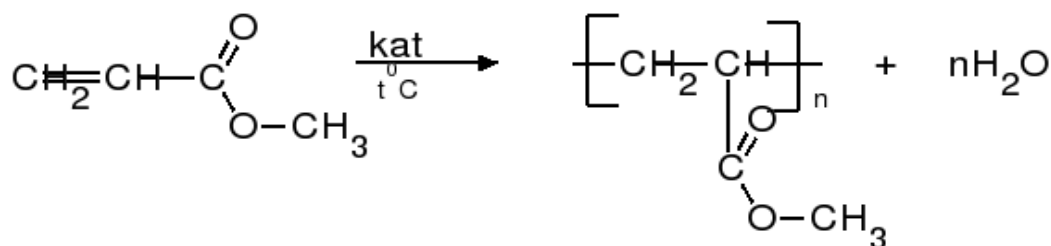
Особые свойства ВМС

1. Не имеют определенной $t_{\text{пл}}$, некоторые разлагаются ниже $t_{\text{пл}}$.
2. Не перегоняются.
3. Не растворяются в воде.
4. Высокая прочность.
5. Инертны и устойчивы воздействию окружающей среды.

Синтез полимеров

Тип реакций	характеристика реакций	примеры
Реакция полимеризации	Процесс соединения одинаковых молекул мономеров в молекулы полимеров, протекающий за счет разрыва кратных связей	Получение поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилена (ПЭ), полиметилакрилата
Реакция поликонденсации	Процесс образования полимеров за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, идущий с отщеплением побочного низкомолекулярного вещества	Получение капрона, фенолформальдегидных смол
Реакция сополимеризации	Процесс образования полимеров из двух или нескольких различных мономеров	Получение бутадиенстирольного каучука

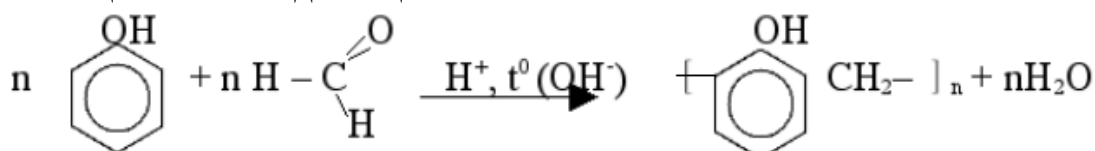
1. Реакция полимеризации



сложный эфир

полиметилакрилат

2. Реакция поликонденсации

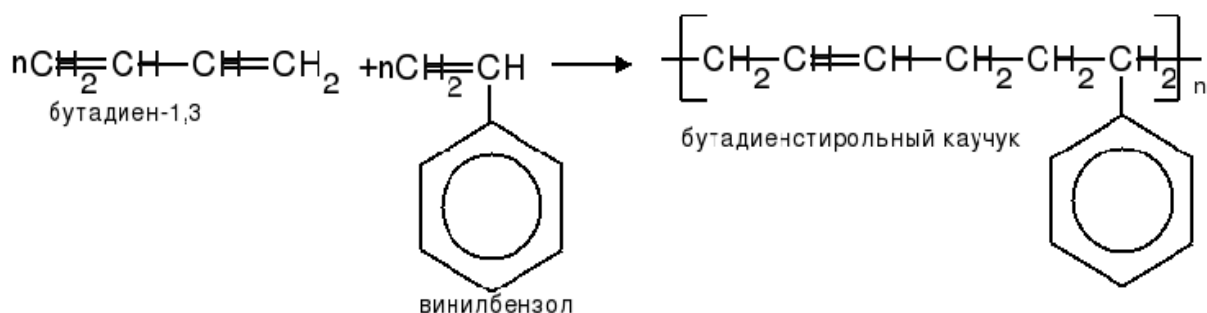


фенол

формальдегид

фенолформальдегидная смола

3. Реакция сополимеризации



Белки

Белки - это природные ВМС (биополимеры), структурную основу которых составляют *полипептидные* цепи, построены из остатков α - аминокислот

Белки	
<p>Протеины (простые белки) макромолекулы состоят только из остатков α - аминокислот</p>	<p>Протеиды (сложные белки) макромолекулы содержат кроме остатков α - аминокислот другие группы атомов</p>

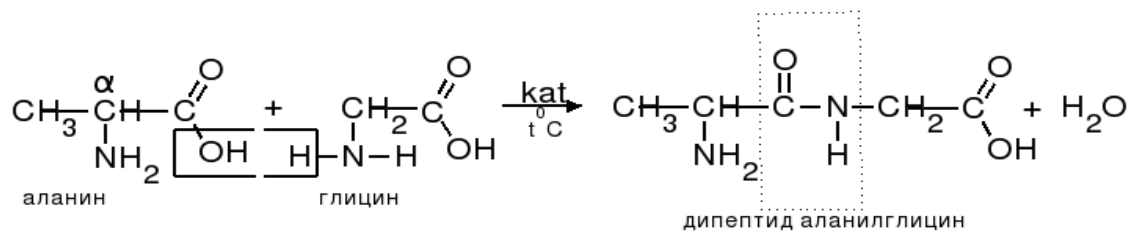
Все белки полипептиды, но не всякий полипептид - белок. Полипептиды содержат более десяти аминокислотных остатков. Существуют олигопептиды (как и олигомеры), содержание до десяти аминокислотных остатков (мономерных звеньев).

Образование полипептидной связи

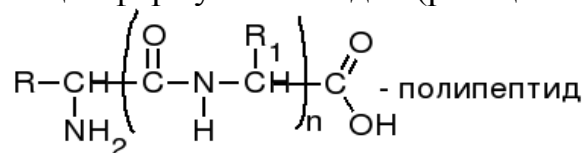
Аминокислота проявляет амфотерные свойства:

основные свойства → H₂N - R - COOH ← кислотные свойства

Если α - аминокислота, то образование дипептида можно представить так:

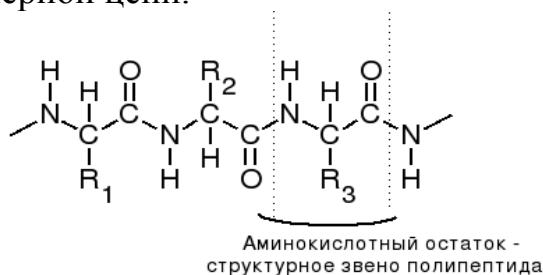


Общая формула пептидов (реакция поликонденсации):



Белки имеют четыре уровня структурной организации белковых молекул: первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

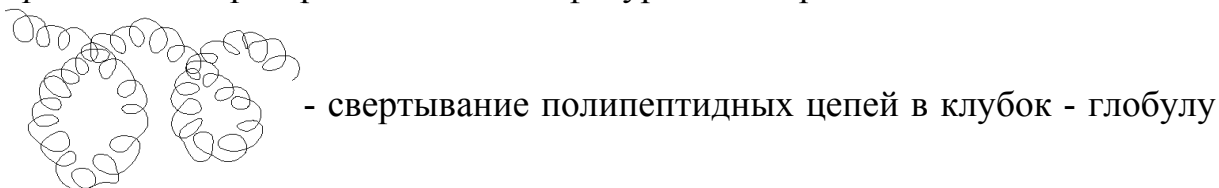
Первичная - последовательность и число аминокислотных остатков в полимерной цепи.



Вторичная - α -спираль - образуется за счет скручивания полипептидной цепи за счет водородных связей между группами $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$.

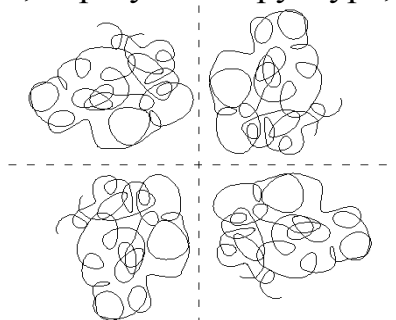


Третичная - пространственная конфигурация спирали:



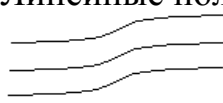

за счет гидрофобных взаимодействий, водородных, дисульфидных и других связей (S - S - дисульфидный мост, $\text{NH}_3^+ \text{COO}^-$ - солевой мост).

Четвертичная - способ совместной укладки нескольких полипептидных цепей, образуется структура, которая называется ассоциат.

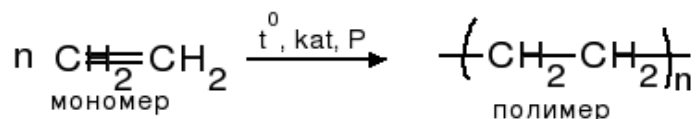


Пластмассы

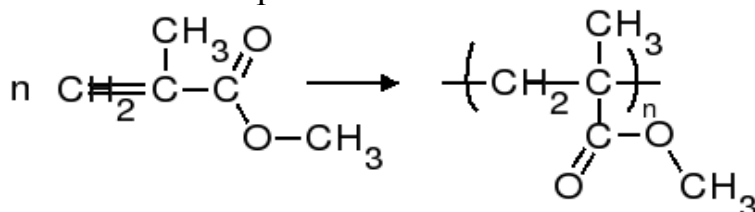
Пластмассы - материалы на основе природных и синтетических ВМС (часто в состав пластмасс входят другие компоненты), способные под действием высокой температуры и давления принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения (пластичность).

Пластмассы	
Термопластичные – изменяют форму при нагревании и сохраняют ее после охлаждения	Термореактивные - не размягчаются при нагревании и не плавятся
Линейные полимеры 	Сетчатые полимеры 
Отсутствуют прочные связи между отдельными цепями	Существуют прочные связи между отдельными цепями
Легко плавятся, используются для переплавки	С трудом плавятся, не подвергаются переплавке
Например, полиэтилен, плексиглас (полиметилметакрилат)	Например, фенолформальдегидные смолы, эбонит

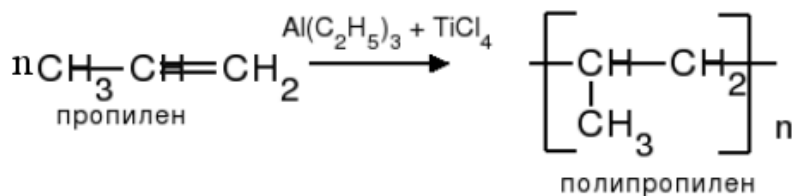
Полиэтилен:



Полиметилметакрилат:



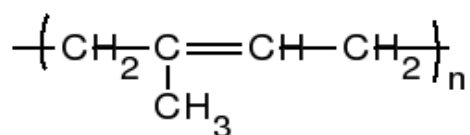
Полипропилен:



Эластомеры (каучуки, резина)

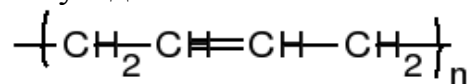
Эластомеры - природные или синтетические ВМС с высокоэластичными свойствами. Макромолекулы эластомеров - скрученные в клубки цепи. Цепи могут вытягиваться под действием внешней силы, после ее снятия снова скручиваются (эластичность - способность восстанавливать форму).

Натуральный каучук - сок дерева Гевея («као чоу» - слезы дерева)
(изопреновый):

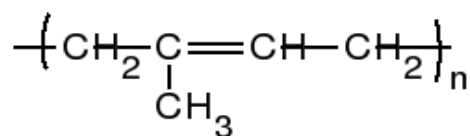


Синтетические каучуки:

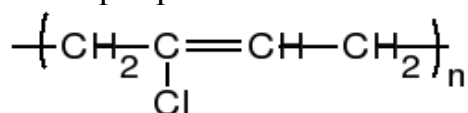
1. Бутадиеновый



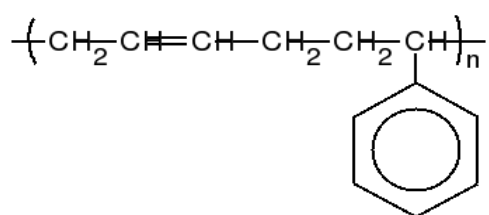
2. Изопреновый



3. Хлоропреновый

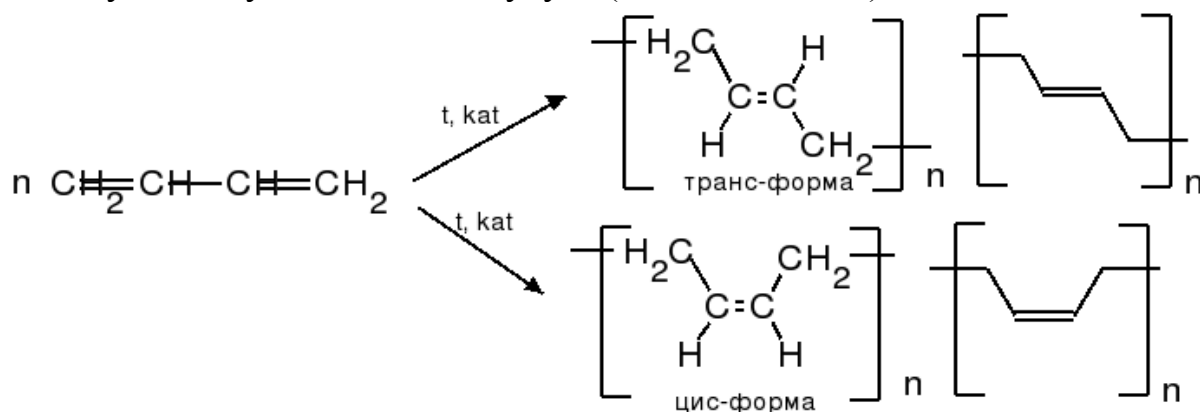


4. Бутадиен - стирольный

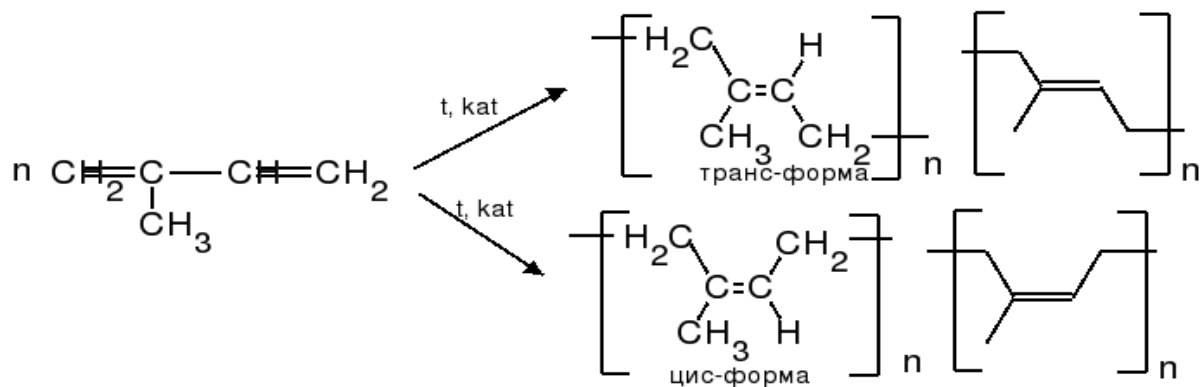


Получение каучуков

1. Получение бутадиенового каучука (метод Лебедева)

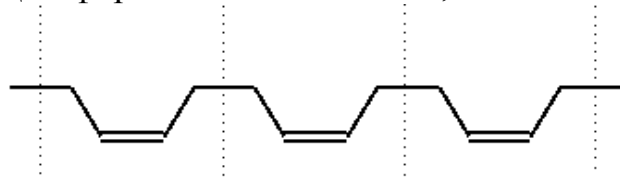


2. Получение изопренового каучука



Макромолекулы каучуков имеют *стереорегулярное* строение, то есть структурные звенья и функциональные группы расположены в пространстве в определенном порядке.

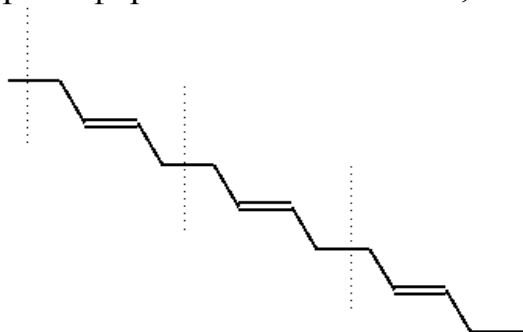
Цис-форма более эластична, так как легко скручивается в клубок:



такую форму имеет природный

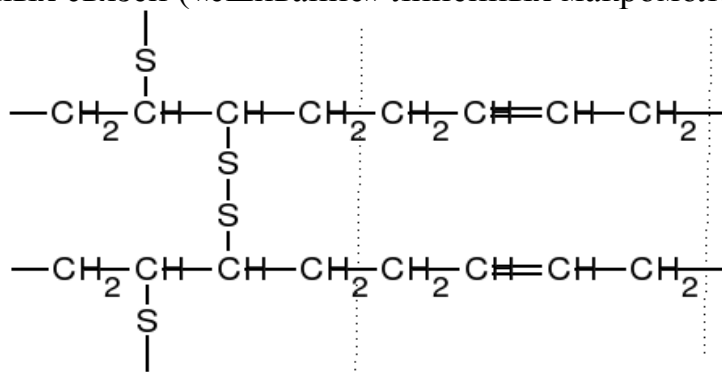
каучук

Транс-форма менее эластична, так как макромолекулы более вытянуты:

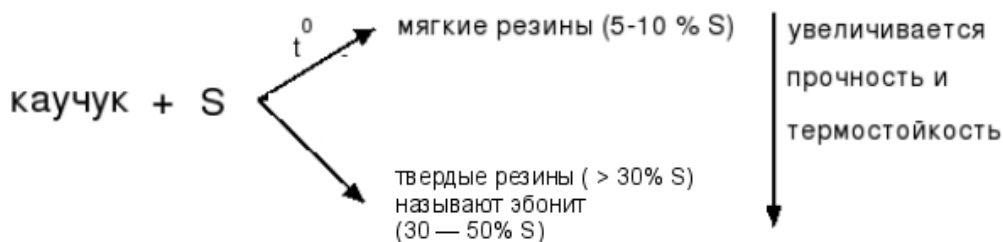


Вулканизация каучуков

При взаимодействии каучуков с серой происходит образование дисульфидных связей между макромолекулами каучука по месту разрыва двойных связей («сшивание» линейных макромолекул):



Чем больше атомов серы (S), тем больше дисульфидных связей. В результате этого процесса (вулканизации) образуются твердые и мягкие резины.

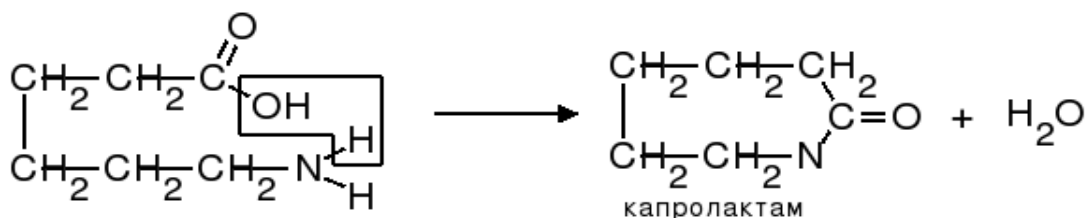


Волокна

Волокна - это ВМС природного и синтетического происхождения, перерабатываемые в нити, характеризуются высокой упорядоченностью молекул (линейные полимеры).

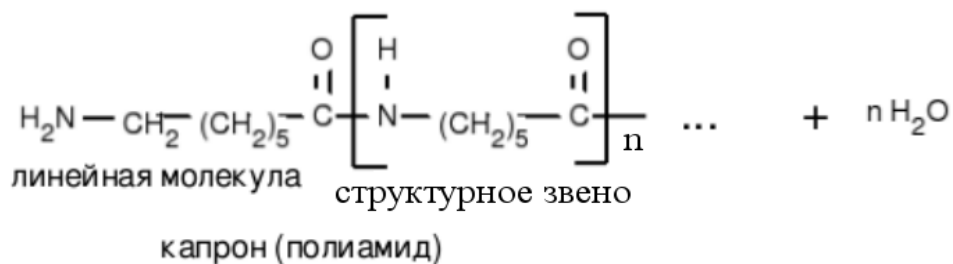
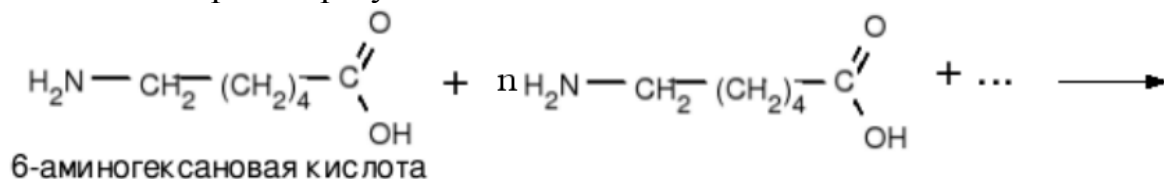
Волокна			
Природные		Химические	
животного происхождения (белковые)	растительного происхождения (целлюлозные)	искусственные	синтетические
		продукты переработки природных полимеров	полимеры образованные из низкомолекулярных веществ
шерсть, шелк	хлопок, лен	вискозное волокно, ацетатное волокно	полиамиды, нитрон, капрон, лавсан

Пример: *получение капрона* - при поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты:



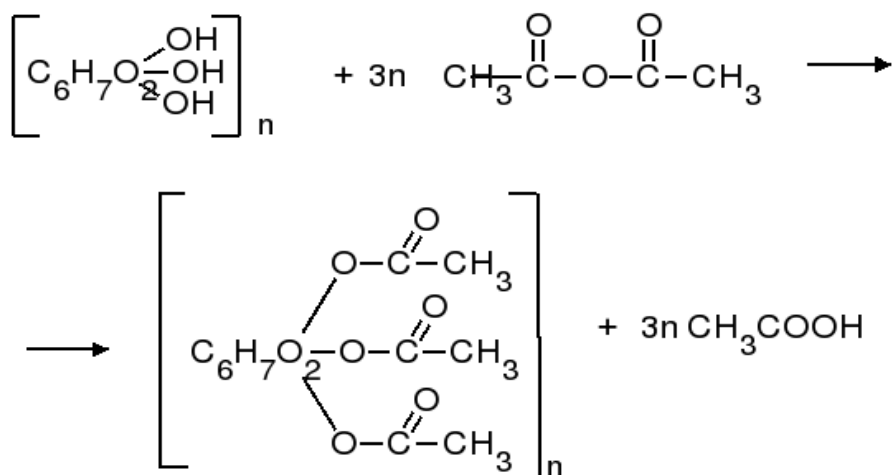
Далее капролактамы под действием воды превращаются в 6-аминогексановую кислоту, молекулы которой реагируют друг с другом.

Это смола, ее плавят, пропускают через фильтры. Струи полимера охлаждаются потоком холодного воздуха и превращаются в волокна, при скручивании которых образуются нити.



Лавсан - это полиэфирное волокно.

Пример: *получение искусственного ацетатного волокна:*



Это реакция поликонденсации.

Диацетил- и триацетилцеллюлозу растворяют в ацетоне, пропускают через фильтры, удаляют растворитель теплым воздухом - образуются тонкие нити.

Существуют также неорганические полимеры кремния и бора (например, $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$).

Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте схему полимеризации пропена.
2. Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего хлоропрен?
3. Как называют углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.
4. Приведите схему полимеризации стирола.
5. Составьте схему конденсации аминокaproновой кислоты. Как называют образующийся при этом полимер?

Тестовое задание

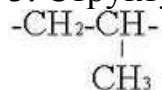
1. Число мономерных звеньев, образующих макромолекулу полимера, называется степенью:

а) упорядоченности; б) полимеризации; в) стереорегулярности; г) кристалличности.

2. Natural rubber represents a polymer, the monomeric unit of which is:

а) divinyl; б) isoprene; в) butadiene-1,3; г) styrene.

3. Structural unit



is contained in macromolecules:

а) polystyrene; б) polypropylene; в) polyurethane; г) polyethylene.

4. Природные полимеры крахмал и целлюлоза построены из остатков:
а) глюкозы; б) лактозы; в) сахарозы; г) фруктозы.

5. Неорганическим полимером является...
а) оксид натрия; б) сульфид серебра; в) акрилонитрил; г) оксид кремния.

6. Искусственным полимером является
а) полистирол; б) целлюлоза; в) белок; г) вискоза.

7. При полном ферментативном гидролизе белков образуется смесь...
а) карбоновых кислот; б) аминокислот; в) углеводов; г) аминов.

8. Силикаты - это _____ полимеры
а) углеводные; б) органические; в) белковые; г) неорганические.

9. Разрушение полимеров под воздействием физико-химических факторов
а) девулканизация; б) деструкция; в) десорбция; г) дестабилизация.

Лабораторная работа *«Высокомолекулярные соединения»*

Опыт 1. Получение органического стекла

В пробирку налить примерно $\frac{1}{4}$ объёма метилметакрилата, добавить несколько кристаллов перекиси бензоила, лаурила или другой органической перекиси по указанию преподавателя. Пробирку хорошо встряхнуть, поместить в кипящую водяную баню на 6-8 мин, пока жидкость не станет сиропообразной. Затем перенести пробирку в стакан с водой, нагретой до 60-65 °С и оставить там до затвердевания полимера. Осторожно нагревая пробирку, убедитесь в плавкости смолы и её способности вновь затвердевать при охлаждении. Составьте уравнение реакции, укажите её тип.

Опыт 2. Получение мочевино-формальдегидной смолы

В круглодонной колбе с обратным холодильником нагреть до кипения смесь из 15 г мочевины, 25 г 30%-го формалина и трёх капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Нагревание проводить примерно 15 мин до значительного повышения вязкости раствора. Разбавить полученную массу малым количеством воды и густо смазать ей одну сторону деревянной дощечки. Другую дощечку заранее пропитать отвердителем (соляная, муравьиная кислоты, конц. раствор хлорида аммония). Образцы плотно прижать друг к другу и поместить на 30 мин в сушильный шкаф с температурой 80-100°С. Составить уравнение реакции образования мочевино-формальдегидной смолы, указать её тип. Записать сокращенное уравнение реакции.

Опыт 3. Определение температур размягчения и текучести

Полоски пластмассы длиной 5 см и шириной 1 см поместить в железный или фарфоровый тигель, заполненный сухим песком. В песок поместить термометр. Тигель постепенно нагреть на спиртовке, горелке или плитке. Когда полоски согнутся, зафиксировать температуру размягчения и занести в тетрадь. Продолжая нагревать тигель, определите интервал температур, в котором полимер начинает течь. В каком физическом состоянии будет находиться полимер и какому виду деформации может быть подвергнут?

Тигельными щипцами взять образец пластмассы и поместить его на 1-2 мин в верхнюю часть пламени. Вынуть пластмассу из пламени и посмотреть, будет ли она гореть дальше. При этом отметить цвет пламени, наличие или отсутствия копоти и дыма, потрескивания огня, плавления полимера.

В небольшие пробирки поместить измельчённые пробы различных пластмасс. Нагреть их в пламени. Обратит внимание на запах (осторожно!),

цвет и реакцию на индикаторную бумагу образующихся продуктов разложения.
Все полученные данные записать в тетрадь:

1. Температура размягчения
2. Температура текучести
3. Проба на сгорание
4. Цвет
5. Запах
6. pH

Сравнить полученные экспериментальные данные по свойствам полимеров с табличными данными, приведенными в приложении. По возможности определить полимер.

Список литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. - В 2 ч. - М.: Высш.шк., 1989. - С. 320 - 384.
2. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
3. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: Пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988.- 704с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1986. – 263с.
6. Коровин Н.В. Общая химия: Учебник для вузов. – М.: Высш.шк., 2001-2003.- 557 с.
7. Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии : Учеб. пособие для студентов техн. направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1998. - 256 с.
8. Курс общей химии /под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 1990.
9. Семенов И.Н., Перфилова И.Л. Химия Учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2000. – 656 с.
10. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия: Учебник для вузов. – 4-е изд.– СПб: Химиздат, 2000. – 624с.
11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2000. – 527с.

Мосталыгина Лидия Витальевна
Елизарова Светлана Николаевна
Костин Александр Вадимович

**Аналитическая химия.
Химия ВМС**

Методические материалы и контрольные задания для подготовки к лабораторным и практическим занятиям студентов специальностей 050501, 140211, 150202, 151001, 151002, 190201, 190202, 190601, 190603, 190702, 200503, 220301, 280101, 220601, 080502

Редактор Н.М. Быкова

Подписано к печати	Формат 60x84 1/16	Бумага тип. № 1
Печать трафаретная	Усл. печ.л. 2,0	Уч.- изд.л. 2,0
Заказ	Тираж 100	Цена свободная

РИЦ Курганского государственного университета.

640669, г.Курган, ул.Гоголя, 25.

Курганский государственный университет.