

Тема лекции

**Анализ смеси катионов
первой-третьей
аналитических групп по
систематическому анализу**

**Химическое
равновесие.**

Ионная сила растворов.

Логарифмы

Математика

- Логарифмы - характеристика и мантисса.
- Переход от логарифма к числу.
- Логарифмы – натуральный и десятичный, переход от одного к другому.

План лекции:

- 1. Химические методы обнаружения неорганических веществ. Реакции обнаружения смеси катионов I -3 аналитических групп.**
- 2. ЛОГАРИФМЫ**
- 3. Ионная сила растворов.**

**Анализ смеси катионов
первой-третьей
аналитических групп по
систематическому
анализу**

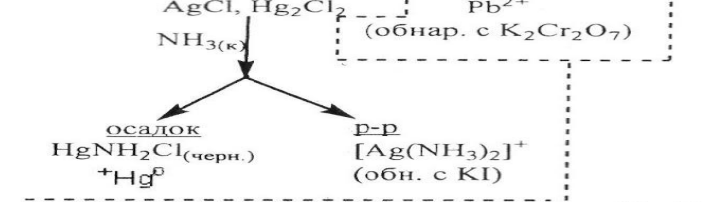
Схема разделения катионов по кислотно-щелочному методу:

Классификация основана на примен. гр. реагентов:
р-р кислот (HCl, H₂SO₄), щелочей, H₂O и NH₃

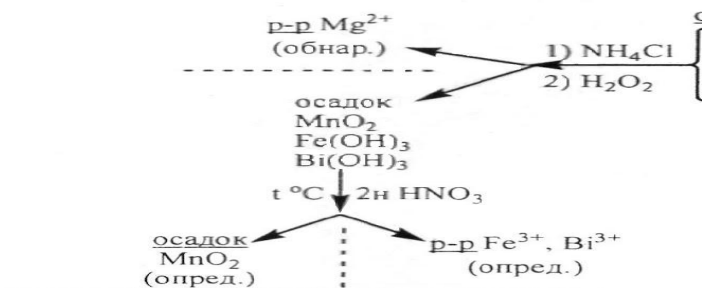
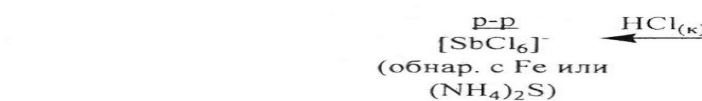
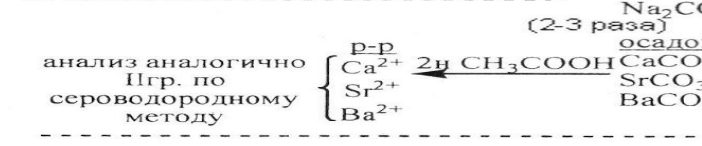
Предв. испытания
-рН, цвет, NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺

может быть
CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄,
PbSO₄, BiOCl, SbOCl.

анализируется
аналогично
серовод. м-ду

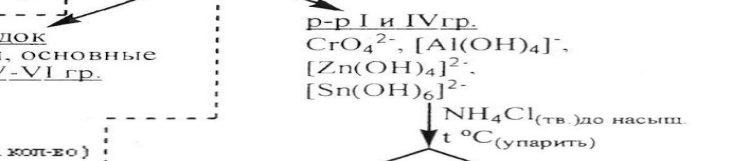
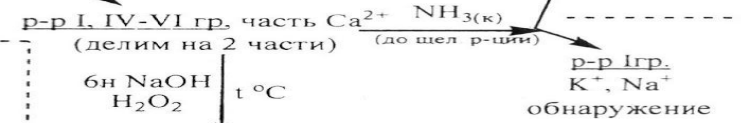


анализ аналогично
II гр. по
сероводородному
методу



Группы	Гр. реагент
I. Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	нет
II. Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	2н HCl
III. Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺	1M H ₂ SO ₄ + этанол (Ca ²⁺)
IV. Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺	4M NaOH + H ₂ O ₂
V. Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Bi ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	NaOH + NH ₃ (к)
VI. Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	25% NH ₃ избыток

осадок (не исследуется)
гидроокиси, карбонаты, основные соли
IV-VI гр.



Анализ раствора без осадка

- Предварительные испытания – действие щелочью с целью обнаружить ион аммония, подтверждение – реактив Несслера
- Действие групповых реагентов – HCl , H_2SO_4

СИСТЕМ.

ХОД

АНАЛИЗА

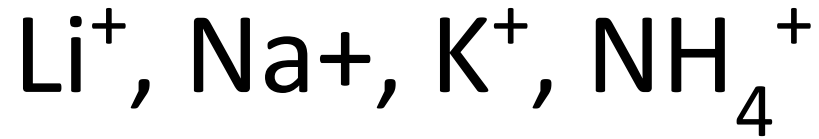
НА

1 ГРУППУ

ПРИНЦИПИАЛЬНОЕ ОТЛИЧИЕ

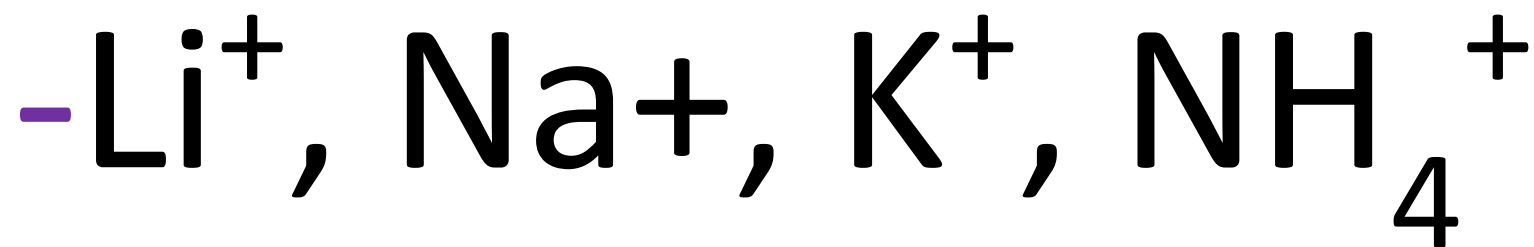
- УЧЕТ И
УСТРАНЕНИЕ
МЕШАЮЩЕГО
ВЛИЯНИЯ
ИОНОВ

Анализ смеси катионов

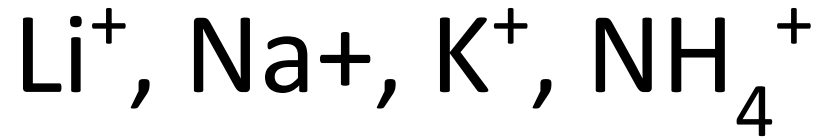


- Сразу удаляют аммоний прокаливаем в щелочной среде, затем Li^+ – осаждением фторидом аммония или гидроортофосфатом натрия.
- Ионы Na^+ , K^+ , определяют дробными реакциями

Первая
аналитическая
группа катионов



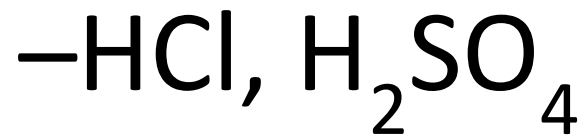
Анализ смеси катионов



- Сразу удаляют аммоний прокаливаем в щелочной среде, затем Li^+ – осаждением фторидом аммония или гидроортофосфатом натрия.
- Ионы Na^+ , K^+ , определяют дробными реакциями

**Анализ смеси
катионов
II аналитической
группы по
систематическому
анализу**

Действие групповых реагентов



- Осадок при действии HCl - есть катионы второй аналитической группы

- Осадок при действии H_2SO_4 - есть катионы третьей аналитической группы и, возможно, Pb^{2+}

Растворимость хлорида свинца

- $\rho^*(\text{PbCl}_2) = 0,98 \text{ г/100 г}$

ВОДЫ

- $\rho^*(\text{PbSO}_4) = 0,0045 \text{ г/100 г}$

ВОДЫ

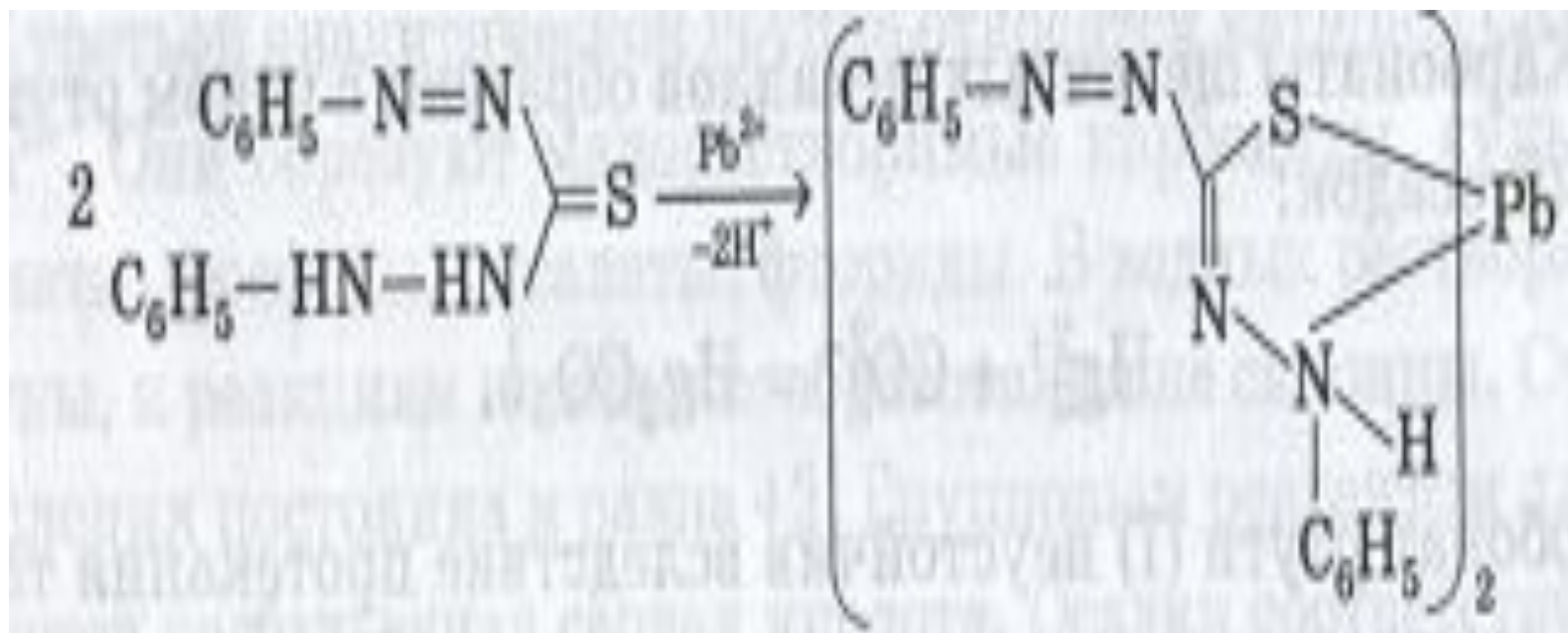
Парадоксальный вывод при
образовании осадков при
прибавлении обеих кислот

- В растворе могут
присутствовать
ТОЛЬКО катионы
свинца

Отделение PbCl_2

- Осадок обрабатывают горячей водой, при этом PbCl_2 растворяется. При необходимости процедуру повторяют несколько раз.

Реакция дитизона с ионами свинца, дитизонат свинца окрашивает слой хлороформа в красный цвет



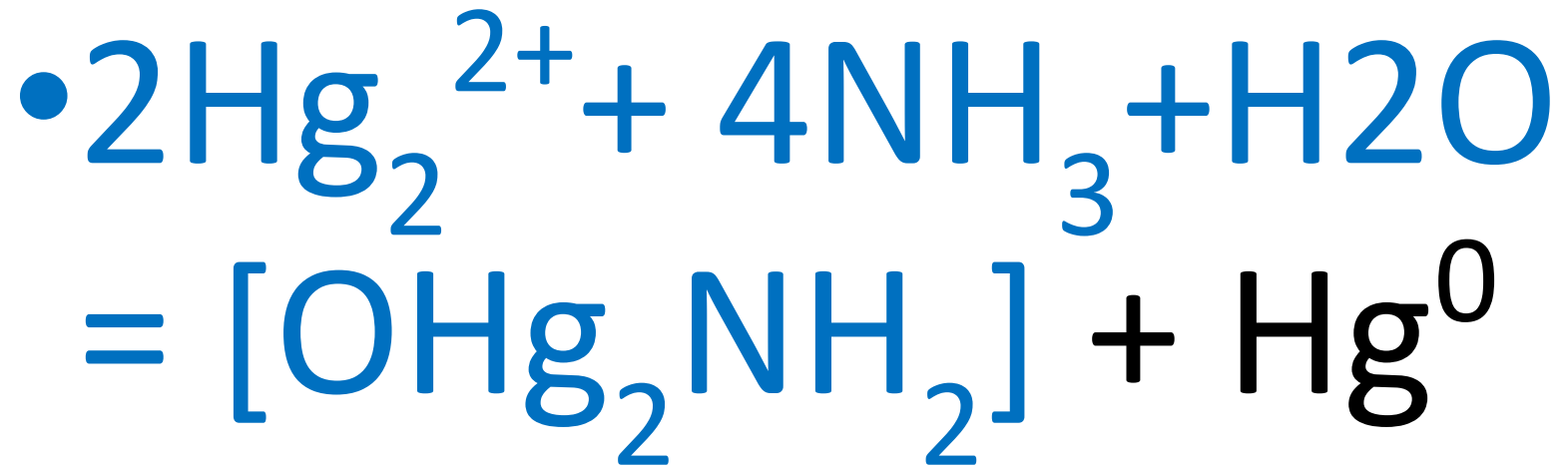
Дополнение

- Экстракция – явление распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Это способ выделить соединение металла с органическими лигандами в слой органической фазы (В

Продолжение хода анализа

- Наличие осадка после удаления $PbCl_2$
- Осадок обрабатывают раствором аммиака: при этом $AgCl$ растворяется с образованием $[Ag(NH_3)_2]^+$ (раствор 2) и остается осадок. При наличии Hg_2^{2+} осадок чернеет – его отделяют

ПРОДУКТЫ



Определение серебра

- К раствору, содержащему аммиакат серебра, прибавляют азотную кислоту – выпадение белого осадка AgCl указывает на наличие ионов Ag^+ . При добавлении иодида калия к раствору аммиаката серебра выпадает желтый осадок AgI .

**Анализ смеси катионов
III аналитической группы по
систематическому анализу**

Осадок не образовался при действии H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

- Добавление этанола приводит к выпадению сульфата кальция – в присутствии этанола его растворимость резко уменьшается.

Операции с осадком

Перевод сульфатов в карбонаты проводят посредством многократной обработки осадка насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании. Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой, растворяют в 2 М CH_3COOH и в полученном растворе обнаруживают катионы III аналитической группы.

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 25 °С

АНИОНЫ \ КАТИОНЫ	КАТИОНЫ																											
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	
O ²⁻ ОКСИД	18	?	30	62	94	187	153	104	56	40	25	102	71	81	68	152	72	160	128	75	160	75	135	223	80	232	217	
OH ⁻ ГИДРОКСИД	18	35	24	40	56	102,5	171	122	74	58	43	78	89	99	86	103	90	107	146	93	110	93	153	241	98	125	235	
F ⁻ ФТОРИД	20	37	26	42	58	104,5	175	126	78	62	47	84	93	103	90	109	94	113	150	97	116	97	157	245	102	127	238	
Cl ⁻ ХЛОРИД	36,5	53,5	42,5	58,5	74,5	121	208	159	111	95	80	133,5	126	136	123	158,5	127	162,5	183	130	165,5	130	190	278	135	143,5	272	
Br ⁻ БРОМИД	81	98	87	103	119	165,5	297	247	200	184	169	267	215	225	212	292	216	296	272	219	?	219	279	367	223	188	360	
I ⁻ ИОДИД	128	145	134	150	166	212,5	391	341	294	278	263	408	309	319	306	433	310	?	366	313	?	313	373	461	317	235	454	
S ²⁻ СУЛЬФИД	34	68	46	78	110	203	169	120	72	56	41	150	87	97	84	200	88	208	144	91	214	91	151	239	96	248	233	
SO ₄ ²⁻ СУЛЬФАТ	98	132	110	142	174	267	233	184	136	120	105	342	151	161	148	392	152	400	208	155	406	155	215	303	160	312	297	
HSO ₄ ⁻ ГИДРОСУЛЬФАТ	98	115	104	120	136	182,5	?	282	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	401	?	?	?	
SO ₃ ²⁻ СУЛЬФИТ	82	116	94	126	158	251	217	168	120	104	?	294	135	145	?	344	136	?	192	139	?	139	199	287	144	296	281	
ClO ₄ ⁻ ПЕРХЛОРАТ	100,5	117,5	106,5	122,5	138,5	185	336	287	239	223	208	325	254	264	251	350	255	354	311	258	?	258	?	406	262	207,5	400	
ClO ₃ ⁻ ХЛОРАТ	84,5	101,5	90,5	106,5	122,5	169	304	255	207	191	176	277	222	232	?	302	?	?	279	226	?	226	?	374	230	191,5	368	
NO ₃ ⁻ НИТРАТ	63	80	69	85	101	147,5	261	212	164	148	133	213	179	189	?	238	180	242	236	183	245	183	243	331	188	170	325	
NO ₂ ⁻ НИТРИТ	47	64	53	69	85	131,5	229	180	132	116	101	?	147	157	?	?	?	?	?	151	?	151	?	299	156	154	293	
PO ₄ ³⁻ ОРТОФОСФАТ	98	149	116	164	212	351,5	602	453	310	263	217	122	355	386	346	147	357	151	527	367	?	367	546	812	381	419	792	
HPO ₄ ²⁻ ГИДРООРТОФОСФАТ	98	132	?	142	174	267	233	184	136	120	105	342	151	161	?	?	152	?	?	?	?	?	215	303	160	?	?	
H ₂ PO ₄ ⁻ ДИГИДРООРТОФОСФАТ	98	115	104	120	136	182,5	331	282	234	218	203	318	249	259	?	?	250	?	306	?	?	?	313	401	?	205	?	
CH ₃ COO ⁻ АЦЕТАТ	60	77	66	82	98	144,5	255	206	158	142	127	204	173	183	170	229	174	233	230	117	?	177	237	325	182	167	319	
Cr ₂ O ₇ ²⁻ ДИХРОМАТ	218	252	230	262	294	387	353	304	256	?	?	?	?	?	?	?	?	760	?	?	?	?	?	423	280	432	417	
CrO ₄ ²⁻ ХРОМАТ	118	152	130	162	194	287	253	204	156	140	?	171	181	?	?	?	460	228	175	?	175	235	323	180	332	317		
MnO ₄ ⁻ ПЕРМАНГАНАТ	120	137	126	142	158	204,5	375	326	278	262	247	384	?	303	?	?	?	?	350	?	?	297	?	?	?	?	?	
CO ₃ ²⁻ КАРБОНАТ	62	96	74	106	138	231	197	148	100	84	69	?	115	125	112	?	116	?	172	119	298	119	?	267	124	276	261	
HCO ₃ ⁻ ГИДРОКАРБОНАТ	62	79	68	84	100	146,5	259	210	162	146	?	?	?	187	?	?	178	?	234	?	?	?	?	329	?	169	?	
SiO ₃ ²⁻ МЕТАСИЛИКАТ	78	?	90	122	154	247	213	164	116	100	85	?	131	141	?	?	132	?	189	?	?	?	195	283	?	292	?	

- РАСТВОРЯЕТСЯ (>1 г на 100 г воды)

- НЕ РАСТВОРЯЕТСЯ (<0,1 г на 100 г воды)

- НЕТ ДАННЫХ О РАСТВОРИМОСТИ

- МАЛО РАСТВОРЯЕТСЯ (0,1-1 г на 100 г воды)

- РАЗЛАГАЕТСЯ ИЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С ВОДОЙ

? - НЕТ ДАННЫХ О СУЩЕСТВОВАНИИ ВЕЩЕСТВА

Обнаружение ионов бария

- Обнаружение ионов бария проводят по реакции с $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $CH_3COONa + CH_3COOH$. Если выпадает желтый осадок, то ионы бария осаждают в виде $BaCrO_4$ и отделяют центрифугированием, при этом в растворе остаются ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} (раствор 2). Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ мешают обнаружению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , поэтому раствор 2 обрабатывают при нагревании раствором карбоната аммония. Выпавший осадок карбонатов стронция и кальция центрифугируют (осадок 4).

Обнаружение стронция

- Осадок 4 растворяют при нагревании в 2 М CH_3COOH (раствор 3). К раствору 3 прибавляют насыщенный раствор сульфата аммония и нагревают. Выпавший осадок SrSO_4 отфильтровывают (осадок 5). Фильтрат содержит ионы $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ (раствор 4).

Обнаружение кальция

- Раствор 4 упаривают до небольшого объема и проводят обнаружение ионов кальция по реакции с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадение белого осадка, нерастворимого в уксусной кислоте, указывает на наличие ионов Ca^{2+} .

Химическое равновесие в растворах

Идеальные растворы

- Растворы, для которых наблюдается совпадение термодинамических свойств на основе расчета концентраций на основе масс веществ, называются идеальными

Идеальность растворов

- Наблюдается лишь для предельно разбавленных растворов при невысоких (комнатных) температурах

Отклонения от идеальности

- В реальных растворах наблюдаются эффекты взаимного влияния ионов - притяжение и отталкивание. Это приводит к отклонению от идеальности

Активность вещества в растворе

- Активность (α) – это такая концентрация вещества в растворе, при использовании которой свойства данного раствора могут быть описаны теми же уравнениями, что и свойства идеального раствора. Активность иногда называют эффективной или действующей концентрацией.

Размерность активности

- Размерность имеет ту же размерность, что и величина, характеризующая состав раствора, вместо которой эта активность используется. Например, активность в смысле «активная молярная концентрация» имеет размерность моль/л, в смысле «активная моляльность» - моль/кг.

Коэффициенты активности

- Отношение активности вещества в данном растворе к его концентрации называется коэффициентом активности.

Индивидуальные коэффициенты активности

В зависимости от способа описания количественного состава раствора различают молярный (γ), моляльный (γ) и рациональный (f) /на основе молярных долей вещества/ коэффициенты активности.

Выражение коэффициентов активности

$$y = \frac{a}{C};$$

$$\gamma = \frac{a}{C_m};$$

$$f = \frac{a}{\chi}.$$

Среднеионные коэффициенты активности

Для характеристики
активности электролитов
используются
среднеионные
коэффициенты
активности, которые
можно определить

Индивидуальные коэффициенты активности

ИОНОВ:

- Характеризуют активность отдельных ионов, входящих в состав электролита. Поскольку отдельных ионов (только катионов или только анионов) в растворе не существует, их получают расчетным путем

Ионная

сила

раствора

Активность растворенного вещества

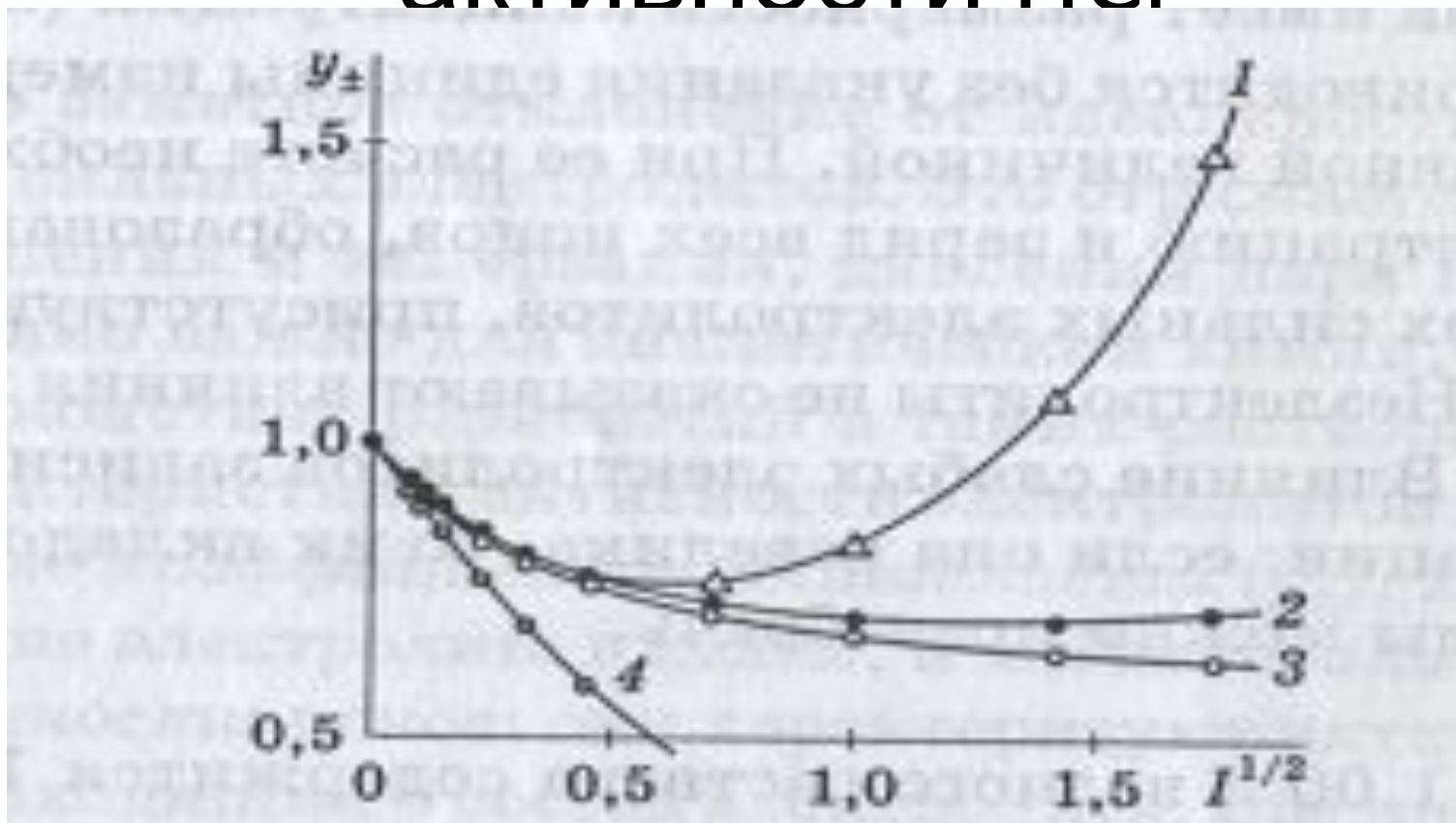
- Зависит от концентрации растворенного электролита (для неэлектролитов она равна нулю) и квадрата заряда ИОНОВ

Ионная сила раствора – математическое выражение

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$

Влияние ионной силы на среднеионный коэффициент активности HCl



Ионная сила раствора

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Пределный закон Дебая-Хюккеля ($I < 0,01$ моль/л),
 $A = 0,511$


$$\lg y = -Az^2\sqrt{I},$$

Расширенное уравнение Дебая-Хюккеля (C=0,01-0,1 моль/литр)

$$\lg \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}},$$

Коэффициенты расширенного уравнения Дебая-Хюккеля

- A - аналогично предельному уравнению;
- $B=0,328$ – эмпирическая константа;
- (α) - эмпирическая константа, характеризующая размер ионной атмосферы в ангстремах ($1\text{Å} - 0.1\text{ нм}$)

Значения эмпирической константы a для некоторых ионов

Ионы	$a, \text{Å}$
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}_3\text{O}^+$	9
Mg^{2+}	8
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+$	6
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	5
$\text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-$	4
$\text{K}^+, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-, \text{HCOO}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-$	3
$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$	2,5

Уравнение Дэвиса ($I=0,1 - 1$)

В $\alpha = 1$

$$\lg y = -Az^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right].$$

РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ ПО ИОННОЙ СИЛЕ РАСТВОРА

- 1. ИОННАЯ СИЛА ОДНОГО ВЕЩЕСТВА
- 2. ИОННАЯ СИЛА ДВУХ ВЕЩЕСТВ
- 3. ИОННАЯ СИЛА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
ОСАДКА (СТЕХИОМЕТРИЯ ИЛИ
ИЗБЫТОК-НЕДОСТАТОК)
- 4. ИОННАЯ СИЛА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
КОМПЛЕКСНОГО ИОНА
(СТЕХИОМЕТРИЯ ИЛИ ИЗБЫТОК-
НЕДОСТАТОК)