

# 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**



# Анализ раствора без осадка

- Предварительные испытания – действие щелочью с целью обнаружить ион аммония, подтверждение – реактив Несслера
- Действие групповых реагентов –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

СИСТЕМ.

ХОД

АНАЛИЗА

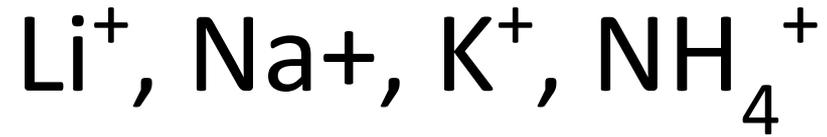
НА

1 ГРУППУ

# ПРИНЦИПИАЛЬНОЕ ОТЛИЧИЕ

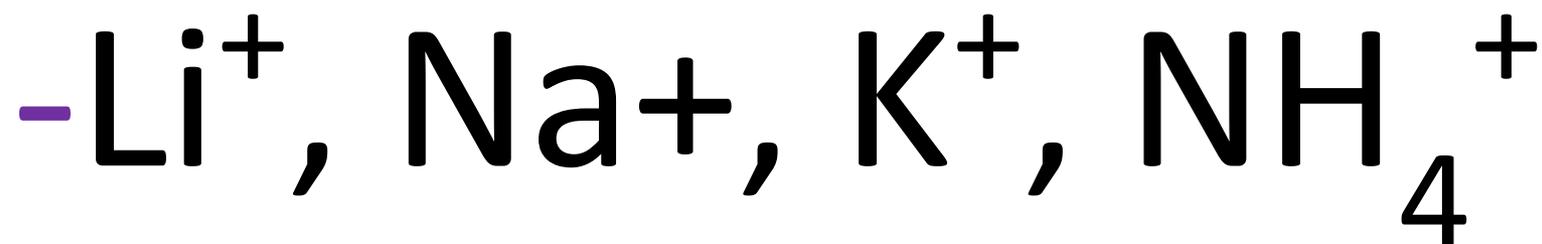
- УЧЕТ И  
УСТРАНЕНИЕ  
МЕШАЮЩЕГО  
ВЛИЯНИЯ  
ИОНОВ

# Анализ смеси катионов

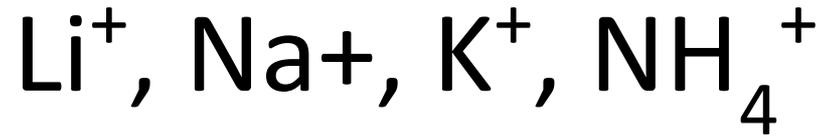


- Сразу удаляют аммоний прокаливаем в щелочной среде, затем  $\text{Li}^+$  – осаждением фторидом аммония или гидроортофосфатом натрия.
- Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , определяют дробными реакциями

Первая  
аналитическая  
группа катионов



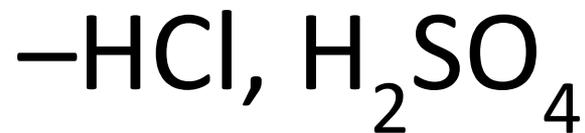
# Анализ смеси катионов



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

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

# Действие групповых реагентов



- Осадок при действии  $\text{HCl}$  - есть катионы второй аналитической группы
- Осадок при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - есть катионы третьей аналитической группы и, возможно,  $\text{Pb}^{2+}$

# 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

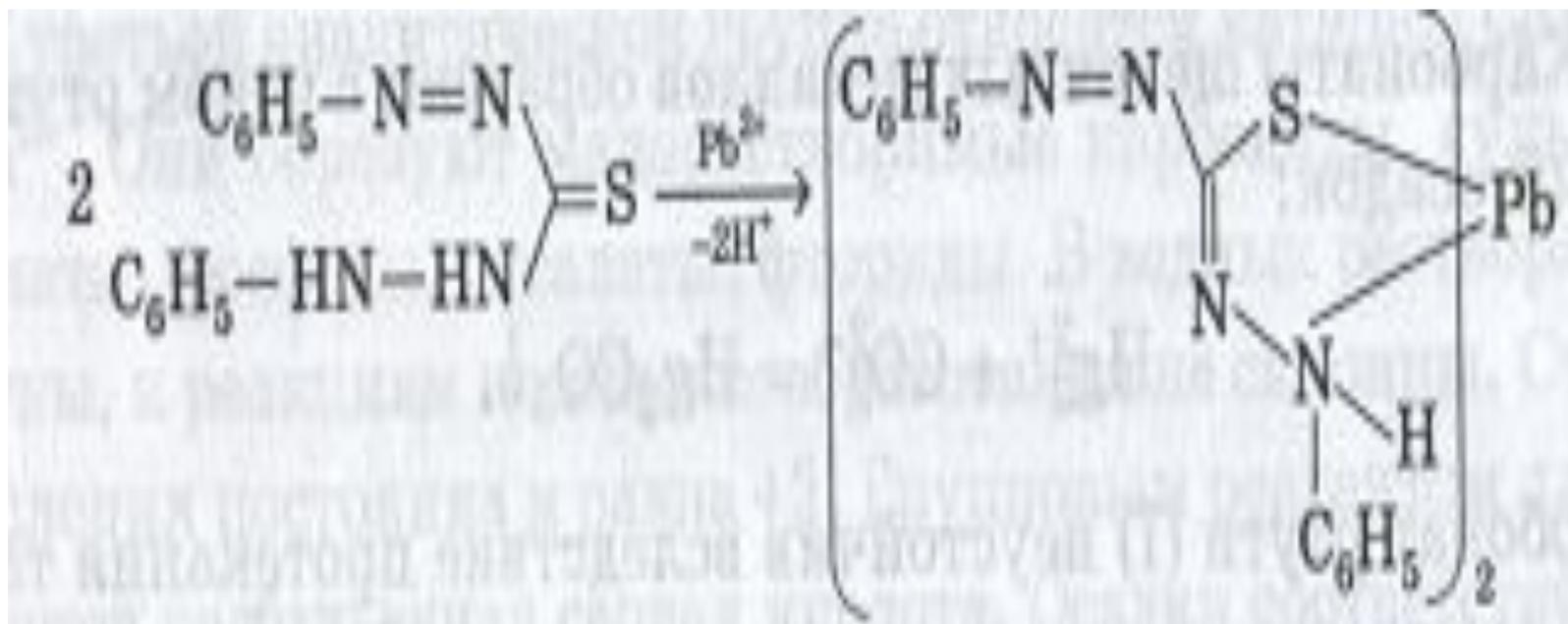
Парадоксальный вывод при  
образовании осадков при  
прибавлении обеих кислот

- В растворе могут  
присутствовать  
ТОЛЬКО катионы  
свинца

## Отделение $\text{PbCl}_2$

- Осадок обрабатывают горячей водой, при этом  $\text{PbCl}_2$  растворяется. При необходимости процедуру повторяют несколько раз.

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



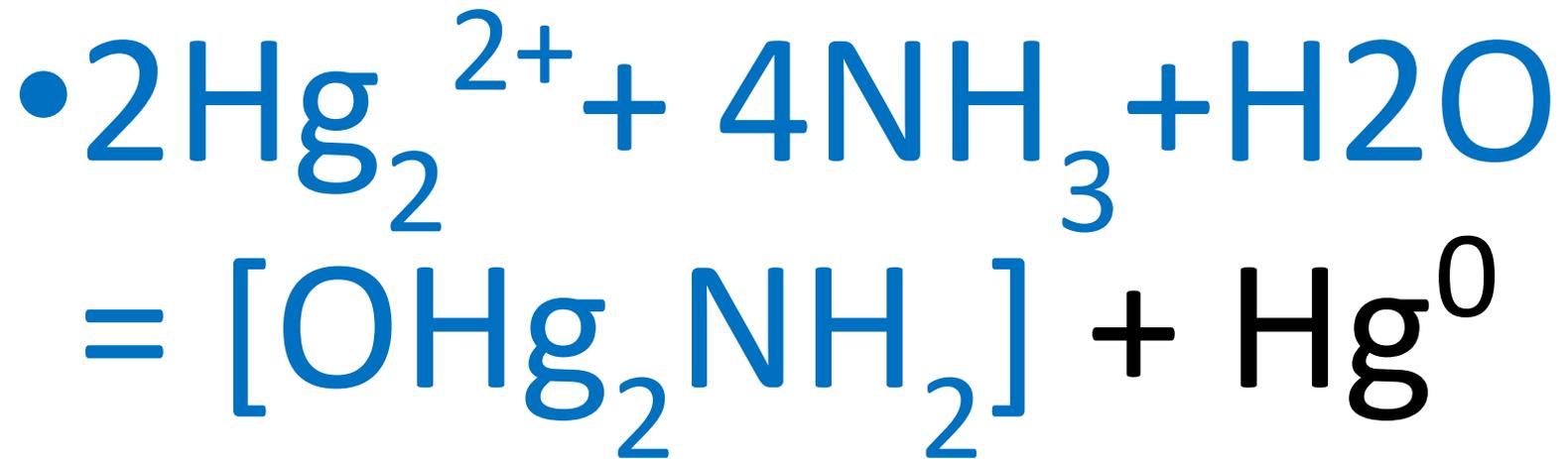
## Дополнение

- 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  $\text{AgCl}$  указывает на наличие ионов  $\text{Ag}^+$ . При добавлении иодида калия к раствору аммиаката серебра выпадает желтый осадок  $\text{AgI}$ .

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

Осадок не образовался при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и в полученном растворе обнаруживают катионы III аналитической группы.

# РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 25 °С

АНИОНЫ \ КАТИОНЫ	КАТИОНЫ																											
	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	
O <sup>2-</sup> 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 <sup>-</sup> 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 <sup>-</sup> 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 <sup>-</sup> 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 <sup>-</sup> 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 <sup>-</sup> 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 <sup>2-</sup> 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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 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 <sub>4</sub> <sup>-</sup> ГИДРОСУЛЬФАТ	98	115	104	120	136	182,5	?	282	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	401	?	?	?	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 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 <sub>4</sub> <sup>-</sup> 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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> 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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> 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 <sub>2</sub> <sup>-</sup> НИТРИТ	47	64	53	69	85	131,5	229	180	132	116	101	?	147	157	?	?	?	?	?	151	?	151	?	299	156	154	293	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 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 <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ГИДРООРТОФОСФАТ	98	132	?	142	174	267	233	184	136	120	105	342	151	161	?	?	152	?	?	?	?	?	215	303	160	?	?	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ДИГИДРООРТОФОСФАТ	98	115	104	120	136	182,5	331	282	234	218	203	318	249	259	?	?	250	?	306	?	?	?	313	401	?	205	?	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 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 <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ДИХРОМАТ	218	252	230	262	294	387	353	304	256	?	?	?	?	?	?	?	?	760	?	?	?	?	?	423	280	432	417	
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ХРОМАТ	118	152	130	162	194	287	253	204	156	140	?	171	181	?	?	?	460	228	175	?	175	235	323	180	332	317		
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ПЕРМАНГАНАТ	120	137	126	142	158	204,5	375	326	278	262	247	384	?	303	?	?	?	?	350	?	?	297	?	?	?	?	?	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> ГИДРОКАРБОНАТ	62	79	68	84	100	146,5	259	210	162	146	?	?	?	187	?	?	178	?	234	?	?	?	?	329	?	169	?	
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (раствор 3). К раствору 3 прибавляют насыщенный раствор сульфата аммония и нагревают. Выпавший осадок  $\text{SrSO}_4$  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  $\text{Ca}^{2+}$ .

# 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 ( $\alpha$ ) – 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 ( $\gamma$ ), моляльный ( $\gamma$ ) 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

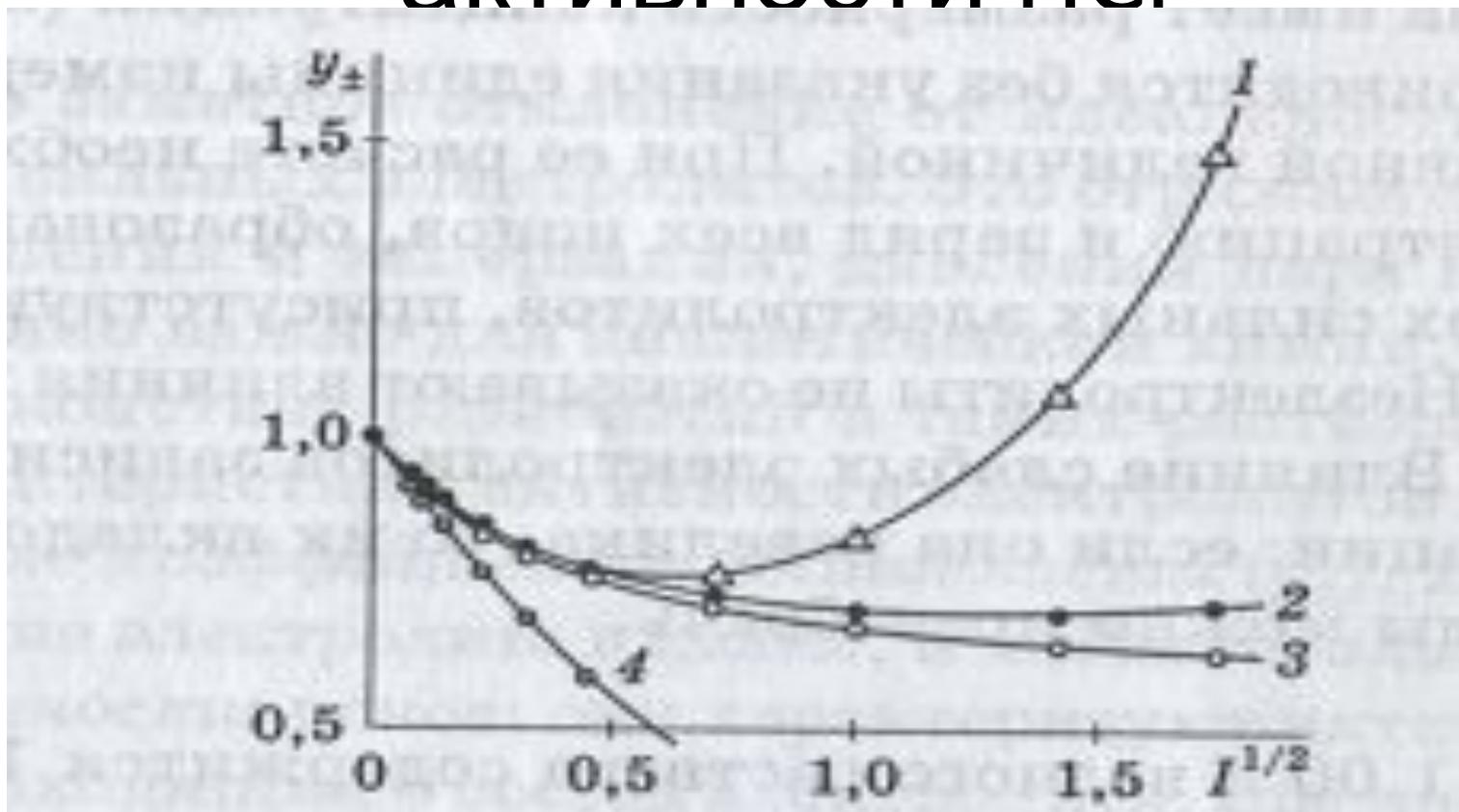
- Зависит от концентрации растворенного электролита (для неэлектролитов она равна нулю) и квадрата заряда ИОНОВ

# Ионная сила раствора – математическое выражение

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

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

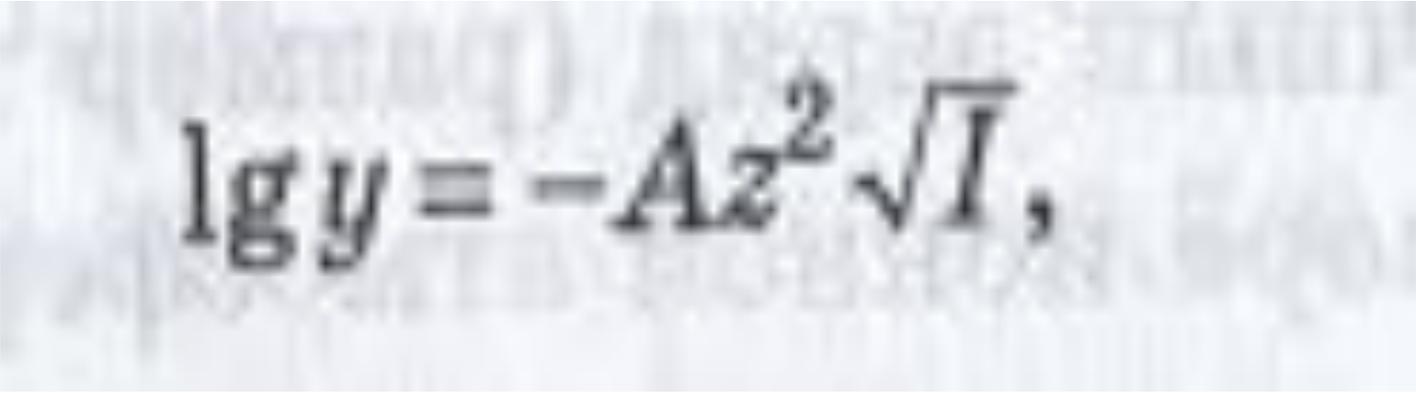
# Влияние ионной силы на среднеионный коэффициент активности HCl



# 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 (С=0,01-0,1 моль/литр)

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

# Коэффициенты расширенного уравнения Дебая-Хюккеля

- $A$ - аналогично предельному уравнению;
- $B=0,328$  – эмпирическая константа;
- $(\alpha)$  - 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
$\text{Mg}^{2+}$	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)