

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания и контрольные задания
для студентов очной и заочной форм обучения специальностей
19.03.04, 12.03.01, 23.03.03, 20.03.01,
15.03.05, 15.03.04, 26.03.01, 26.05.05

Севастополь
СевГУ
2025

УДК543.2(076.1)
ББК 24.46я73
Х46

Р е ц е н з е н т:
Л.А. Ничкова - заведующий кафедрой
«Техносферная безопасность и метрология»

Составитель: А.В. Львов

Х46 Химические методы анализа: методические указания и контрольные задания для студентов очной и заочной форм обучения специальностей 19.03.04, 12.03.01, 23.03.03, 20.03.01, 15.03.05, 15.03.04, 26.03.01, 26.05.05 / Севастопольский государственный университет; сост. А.В. Львов. – Севастополь: СевГУ, 2025. – 37 с. – Текст : электронный.

Предназначены для оказания помощи студентам в изучении дисциплины «Химические методы анализа».

УДК543.2(076.1)
ББК 24.46я73

Рассмотрены и рекомендованы к изданию на заседании Ученого совета ИЯЭиП, протокол № 8 от 04 апреля 2025 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Методы химического анализа	6
2. Аналитические реакции	7
3. Методы качественного анализа... ..	9
4. Классификация и основные схемы анализа катионов.....	11
5. Анализ группы анионов.....	13
6. Дробный и систематический методы анализа.....	14
7. Основные понятия и классификация физико-химических методов	14
8. Кондуктометрическое титрование.....	16
9. Электрохимические методы анализа.....	17
10. Ионметрия.....	17
11. Константа и степень диссоциации.....	18
12. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. pH и pOH	19
13. Буферные растворы и их свойства.....	21
14. Растворимость. Произведение растворимости.....	23
15. Окислительно-восстановительные потенциалы и процессы.....	24
16. Жесткость воды.....	26
17. Лабораторный практикум.....	28
Контрольные задания.....	31
Раздел 1.....	31
Раздел 2.....	31
Раздел 3.....	31
Раздел 4.....	32
Раздел 5.....	32
Раздел 6.....	33
Раздел 7.....	34
Раздел 8.....	35
Раздел 9.....	35
Библиографический список.....	37

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава веществ, из которых состоят объекты природы и объекты деятельности человека.

Химический состав веществ определяют с помощью **химического анализа**, определяется **качественный и количественный** состав анализируемого объекта.

Под химическим составом подразумевается: **элементный, молекулярный, фазовый, и изотопный состав.**

Виды химического анализа:

Элементный. Цель – определить какие элементы и в каком количестве входят в состав анализируемого вещества (объекта). Примеры: 1) по содержанию меди и фтора можно судить о качестве чая; 2) примеси серы и фосфора влияют на качество чугуна и стали; 3) вещества марки «ОСЧ» – особо чистые, содержат примеси в микроколичествах.

Фазовый. Цель – определить форму элемента, в какой он находится в объекте, т.е. в виде какого вещества, с какой степенью окисления и т.д. Примеры: 1) минералы, горные породы – элемент в них в виде какого – то сложного вещества (оксида, соли, или в виде других веществ), если соли, то кислородные (SO_4^{2-}) или бескислородные (S^{2-}); 2) определить пространственное расположение включений хрома и марганца в образце стали или состав любого сплава; 3) содержание кальция и в каких соединениях данный элемент присутствует в молочных продуктах.

Локальный. Цель – определить послойный состав вещества, материала, объекта.

Молекулярный. Цель – определение каких и сколько молекул данного класса веществ имеется в анализируемом объекте. Примеры: 1) состав органических веществ, т.к. при синтезе данного вещества получается смесь разных веществ; 2) состав биологически активных веществ – аминокислот; 3) анализ газовых смесей.

Функционально – групповой анализ. Цель – определение состава, чаще органических веществ, объектов, материалов и наличие различных функциональных групп – карбоксильной, спиртовой, альдегидной и т.д.

Изотопный. Цель – определение изотопов атомов элементов и их использование в других видах анализа.

Особо важными в аналитической химии являются:

Качественный. Цель – определить, какие компоненты (элементы, молекулы, ионы, функциональные группы, органические или неорганические вещества, радикалы, фазы) входят в состав объекта.

Количественный. Цель – определить содержание и соотношение компонентов в объекте.

Объекты (аналитического) химического анализа:

- органические материалы, используемые человеком (продукты сельского хозяйства и животноводства, природные продукты, лекарственные препараты, косметические и парфюмерные средства);
- любые органические вещества (нефть, нефтепродукты, полимеры, лакокрасочные материалы, природные воски и т.д.);
- минералы и горные породы;
- металлы и сплавы;
- любые природные объекты и материалы, созданные человеком.

1. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы разделения.

Цель – это подготовка исследуемого объекта для анализа. Подготовка тем сложнее, чем сложнее объект. Часто необходимо определяемые компоненты отделить от других компонентов, концентрировать определяемый компонент. Способы, применяемые при разделении компонентов, веществ.

Осаждение – в основе лежит различная растворимость разных компонентов объекта:

а) в осадок можно перевести как определяемый компонент, так и мешающие компоненты;

б) подбираются селективные осадители для определённых компонентов;

в) подбирается общий осадитель для мешающих компонентов;

г) переводят все компоненты в осадок, который далее разделяют.

Соосаждение – осаждение микрокомпонента, не способного образовать собственный осадок, на осадке макрокомпонента (коллектора). *Коллекторы* – гидроксиды, сульфиды, галогениды, фосфаты.

Экстракция – часто применяемый способ разделения и концентрации компонентов, основанный на распределении компонентов между двумя ограниченно смешивающимися жидкостями (т.е. две фазы: вода + органическая жидкость).

Адсорбция – поглощение веществ или компонентов из газовой или жидкой фазы и избирательное удерживание на поверхности *адсорбентов* (твёрдого вещества). Различают *молекулярную адсорбцию* за счёт межмолекулярного взаимодействия без изменения химического состава и *хемосорбцию* за счёт химических связей с изменением химического состава.

Ионный обмен – с использованием полимерных ионитов (катионитов и анионитов). Пример: определение жёсткости, изучение процессов умягчения и обессоливания.

Хроматография – основа на адсорбции или ионном обмене с использованием современного оборудования и компьютеров со специальными программами.

Хроматография бывает: *адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, газовая, газо-жидкостная, тонкослойная.*

Адсорбция – поглощение газовых компонентов жидкой фазой.

Дистилляция – испарение летучих компонентов и их улавливание и абсорбирование.

Электроосаждение – электролиз, ионофорез.

Отгонка – процесс аналогичный дистилляции, но усиленный и углубленный по разным компонентам.

Методы определения – химические, физические, физико-химические.

При анализе необходимо учитывать:

- точность анализа;
- воспроизводимость метода;
- предел обнаружения;
- избирательность(селективность);
- скорость выполнения анализа (экспрессность).

2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, используемые с целью качественного или количественного анализа, называют **аналитическими**. Вещества, с помощью которых проводят аналитические реакции называют **аналитическими реактивами или реагентами**. В качественном анализе все реакции делят на две основные группы: **реакции разделения** (отделения), **реакции обнаружения** (открытия).

Реакции разделения – должны практически полностью отделять одни компоненты (ионы, вещества, коллоидные частицы) от других компонентов. Используются чаще реакции осаждения, реже – комплексообразования и окислительно-восстановительные. Проводят индивидуальные и групповые реакции, когда один реагент осаждает ряд компонентов. Пример: H_2S в HCl среде осаждает порядка десяти частиц и ионов – Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Sb^{+3} , Hg^{+2} , As^{+3} , As^{+5} .

Реакции обнаружения – данные реакции должны приводить к видимым результатам *изменение окраски, выпадение осадка или его растворение, выделение газа, образование другой фазы и т.д.* В зависимости от реакции даже осадок может отличаться по цвету, форме кристаллов или быть аморфным. Выделяющиеся газы также могут отличаться.

Одно из главных требований к аналитическим реакциям – их **селективность и специфичность**.

Селективная реакция позволяет обнаружить только одно вещество в присутствии других. Эти реакции зависят от состава раствора (системы). Пример: обнаружение ионов никеля(II) с диметилглиоксимом мешают ионы железа (II), но при pH в пределах 5 - 10 можно отделить и эти два иона. Реакция, имеющая наиболее высокую селективность, называется **специфичной** – позволяет определить данный компонент практически в любых условиях и в присутствии любых других компонентов. Пример: реакция на ионы аммония протекающая в щелочной среде при нагревании сопровождается выделением аммиака (определяется по запаху). Высокоселективных и специфических реакций немного, поэтому для повышения селективности убирают из раствора (системы) мешающие определению компоненты.

Концентрация определяемых компонентов может быть в значительных пределах от очень малых до значительных величин, причём у каждой реакции или метода свои пределы.

Предел обнаружения – это наименьшее содержание определяемого компонента, которое можно обнаружить с достаточной достоверностью с помощью данной реакции или метода. Концентрацию предела выражают чаще в г/мл, т.е. в виде титра. Существуют реакции и методы с пределом 10^{-7} - 10^{-8} г/мл. *Обнаруживаемый* (открываемый) *минимум компонента* – это масса обнаруживаемого компонента в определенном объеме раствора.

$$m = C_{\min} \cdot V = T_{\min} \cdot V.$$

Обнаружение ионов меди (II):

- 1) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$; предел – $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл;

синяя окраска
- 2) $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow [\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$; предел – $4 \cdot 10^{-7}$ г/мл.

красно-бурый осадок

Чтобы первую реакцию можно было использовать, применяют разные способы повышения концентрации: выпаривание или добавление органического растворителя. При этом происходит извлечение (экстракция) компонента в органический растворитель (другая фаза).

Обнаружение иона брома хлорной водой:

- 1) $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$
- 2) $2\text{Br}^- + 2\text{HClO} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Образующийся бром лучше растворяется в органических растворителях (толуол, хлороформ, тетрахлорметан) и окрашивает его в оранжевый цвет. Предел влияет на возможность обнаружения компонента и, если компонент не обнаружен, то это не значит, что его там нет. Возможно, надо поменять условия проведения анализа. Оптимальные **условия выполнения аналитических реакций** определяются pH среды, температурой, концентрацией определённого компонента, концентрацией реактива и т.д.

Среда раствора зависит от свойств определяемого компонента; свойств используемого реактива; свойств продукта аналитической реакции, тем более, если по продукту аналитической реакции и определяется компонент.

Температура – выбирают, чтобы реакция имела наибольшую эффективность. Реакция может протекать при «н.у.», на «холоде» или при нагреве.

Концентрации определяемого компонента и реактива. В случае электролитов очень важным показателем будет произведение растворимости и его соотношение с ионным произведением. Так реактив иногда необходимо добавлять *с избытком* или *со строго определённой концентрацией*. Избыток также может ограничиваться, т.к. большой избыток может приводить к побочным реакциям.

3. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Химические методы качественного анализа

Макро-, полумикро- и микрометоды.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора и техники выполнения отдельных операций химические методы качественного анализа делятся на макро-, микро-, полумикро- и ультрамикроанализ.

Таблица 3.1 – Классификация методов анализа

№ п/п	Вид анализа	Масса анализируемого вещества, г	Объём раствора, мл
1	Макроанализ (грамм-метод)	1-10	10-100
2	Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0.05-0,5	1-10
3	Микроанализ (миллиграмм-метод)	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
4	Ультрамикроанализ (микрограмм-метод)	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
5	Субмикроанализ (нанограмм-метод)	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-7} - 10^{-10}
6	Субультрамикроанализ (пикограмм-метод)	10^{-12}	10^{-10}

Наибольшее распространение получили *полумикроанализ* и *микроанализ*. Их преимущества: малое количество реактива, сокращается время анализа, использование центрифугирования вместо фильтрования и т.д.

«Сухой» метод анализа.

Анализируемое вещество и реактивы находятся в твёрдом состоянии, при этом часто используется нагревание (пирохимические методы). При использовании открытого пламени – пиропотометрические методы. В них вещества и компоненты дают определённое окрашивание пламени. В методе окрашивания «перлов» (стекла)–используются бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), сода (Na_2CO_3) и другие вещества. Применяется также метод нагревания в калильной трубке и метод растирания порошков.

Метод окрашивания пламени.

Осуществляется либо в специальных современных приборах, которые позволяют сделать его качественно и количественно, либо с помощью раскалённой спирали из проволоки (платина, нихром), которую вносят в твёрдое вещество и затем с веществом в пламя горелки – наблюдают окрашивание пламени. Ионы натрия окрашивают пламя – в жёлтый цвет, ионы калия – фиолетовый, ионы кальция – кирпично-красный, ионы бария –

желтовато-зелёный, ионы стронция – карминно-красный, ионы меди – ярко-зелёный

Метод образования окрашенных «перлов». Некоторые вещества при сплавлении с бурой (тетраборат натрия – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или с фосфатной солью (гидрофосфат натрия аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) или с кальцинированной содой (Na_2CO_3) дают окрашенные стёкла (стекловидное образование «перлы»). Раскалённую спираль вносят в буру или другое вещество и их расплавляют, чтобы она покрыла спираль. Остужают до определённой температуры, затем макают в анализируемое вещество и снова расплавляют, охлаждают и получается «перл», то есть стекловидная окрашенная масса. По окраске «перла» судят о наличии различных веществ. Пламя делится на восстановительную и окислительную зоны:

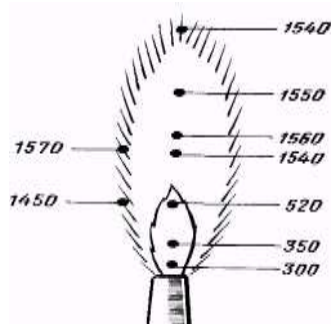


Рисунок 3.1 – Строение пламени

Восстановительная зона – в интервале от 300 °С до 520 °С; окислительная зона от 1540 °С до 1570 °С. При использовании буры в восстановительной зоне, например, определяются ионы железа, хрома, а в окислительной зоне определяются титан и вольфрам.

Метод нагревания в калильной трубке. Позволяет анализировать вещества, которые способны возгоняться (переход из твердого состояния в газообразное) и разлагаться при определённых температурах. Если вещество не возгоняется, то в нём нет летучих компонентов. Калильная трубка – пробирка или трубка из тугоплавкого стекла или кварца длиной 5 - 6 см и диаметром 0,5 см. Вещество помещается в трубку и нагревается, наблюдают за окрашиванием возгона (паров и газов) и анализируют характерные окрашивания.

Метод растирания порошков. В фарфоровой чашке (ступке) или на пластине растирают анализируемые вещества с реактивом и анализируют окрашивание и запах выделяющихся газов.

«Мокрый» метод анализа. Анализ проводят либо в водных растворах, либо в растворах других растворителей. Реакции проводят в химических (центрифужных) пробирках – это *пробирочный анализ*; на фильтровальной бумаге – это *капельный метод*, или микрокристаллоскопическим методом с использованием микроскопа.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ АНАЛИЗА КАТИОНОВ

Качественный химический анализ часто проводится с водными растворами электролитов. **Аналитическими** реакциями открывают катионы и анионы. В меньшей или большей степени в виде ионов существуют практически все известные элементы. **Групповые реактивы** позволяют в общей смеси катионов выделить отдельные группы катионов со сходными свойствами, которые называют **аналитическими группами**. Групповые реактивы могут быть осадителями, т.е. избирательно осаждающие катионы определённой группы в виде различных веществ: *карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и т.д.* Применяются **реагенты**, которые **селективно выделяют** из смеси труднорастворимых веществ **группу** растворимых веществ в виде **комплексов** или **соединений** на основе амфотерных **металлов**. На основе *групповых реактивов* разработаны аналитические классификации катионов и анионов: *сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная.*

Сульфидная (сероводородная) классификация.

Разработана Н.А. Меншуткиным, основана на различной растворимости *сульфидов, карбонатов и хлоридов*. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп.

Недостатки: а) токсичность реактива сероводорода, что требует спецоборудования в лаборатории; б) анализ длительный по времени выполнения.

Таблица 4.1 - Сероводородная классификация катионов

Номер группы	Катионы	Групповой реактив	Растворимость соединений
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	нет	Сульфиды, карбонаты, хлориды растворимы в воде
2	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммонийном буфере, pH=9,2	Карбонаты нерастворимы в воде
3	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачном буфере, pH=9,2	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах
4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	H_2S при pH=0,5 (HCl)	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах
5	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

Кислотно-основная классификация.

Эта классификация основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов и сульфатов. Групповыми реактивами являются растворы кислот и оснований (щелочей). Катионы делятся на шесть групп.

Преимущества данной классификации: а) используются кислотно-основные свойства элементов, способность комплексообразования и амфотерность гидроксидов; б) исключается токсичность сероводорода; в) время анализа меньше.

Недостатки: а) отдельная нечёткость шести разделений катионов на аналитические группы; б) катион Pb^{2+} переходит из второй группы в третью из-за некоторой растворимости PbCl_2 ; в) трудности перевода сульфатов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в карбонаты, мешает наличие фосфат-ионов.

Таблица 4.2 – Кислотно-основная классификация катионов

Номер группы	Катионы	Групповой реактив	Растворимость соединений
1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет	Сульфаты, гидроксиды, хлориды растворимы в воде
2	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и кислотах
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты не – растворимы в воде
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	NaOH в присутствии H_2O_2	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерные)
5	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	NaOH (NH_4OH)	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиаке
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	25%-ный NH_4OH	Гидроксиды растворимы в избытке раствора аммиака (комплексы)

Аммиачно-фосфатная классификация.

Основана на растворимости фосфатов в воде, сильных и слабых кислотах, щелочах и аммиаке. Катионы делят на пять аналитических групп. Некоторые катионы оказываются в одинаковых по составу группах. независимо от классификации: $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$. Другие катионы входят в разные группы, что объясняется: а) свойствами катионов; б) условиями отделения одной группы от другой. Так помимо реакций осаждения проводятся реакции окисления-восстановления с добавлением, например, H_2O_2 и переводят катионы металлов более высокую степень окисления (Sb^{3+} , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – растворимое соединение, в Sb^{5+} , $\text{SbO}(\text{OH})_3$ – нерастворимое соединение). *Групповой реагент* отделяет данную группу ионов от других при определённых условиях.

Таблица 4.3 - Аммиачно-фосфатная классификация

Номер группы	Катионы	Групповой реактив	Растворимость соединений
1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет	Хлориды, нитраты, фосфаты растворимы в воде
2	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25%-ном NH_4OH	Фосфаты не - растворимы в воде и избытке аммиака
3	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или Na_2HPO_4	Фосфаты растворимы в избытке аммиака
4	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	HNO_3	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде
5	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

5. АНАЛИЗ ГРУППЫ АНИОНОВ

Используют классификации на реакциях **осаждения, окисления-восстановления, разложения с образованием газообразных продуктов.**

Таблица 5.1 – Аналитическая классификация анионов на осаждение

Номер группы	Анионы	Групповой реактив	Групповой признак
1	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{CO}_2^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{PO}_4, \text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{F}^-$	BaCl_2 в нейтральной, (pH=7) или слабощелочной среде, (pH=7-9)	Соли бария и серебра нерастворимы в воде, но мало растворимы в HNO_3 , HCl (исключение BaSO_4)
2	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BrO}_3^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, \text{S}^{2-}$	AgNO_3 в присутствии HNO_3 (2 н) в соотношении (1:1)	Соли бария растворимы, а соли серебра нерастворимы в воде и азотной кислоте (HNO_3)
3	$\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	Нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на три группы. Групповыми реактивами могут быть как окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) так и восстановители (MnCl_2 , I_2).

По реакциям разложения или обменным реакциям с концентрированными растворами могут образовываться газы (CO_2 ; SO_2 ; H_2S ; NO ; HCl ; HI ; HBr)

6. ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Эти методы позволяют проводить анализ сложных смесей ионов.

Метод дробного анализа. Делается качественный анализ состава вещества или смеси с помощью дробных реакций. Обнаружение иона проводится в два этапа. Сначала проводится обработка реактивами, которые устраняют влияние мешающих ионов, затем обнаруживают искомые ионы характерными реакциями с высокочувствительными избирательными реагентами. Если у обнаруженного иона есть специфическая реакция, то нет необходимости устранять мешающие ионы. Мешающие ионы либо устраняются, либо маскируются следующими способами: а) изменение рН раствора; б) связывание иона в комплексный ион; в) изменение его степени окисления. Иногда маскировка мешающих ионов превращает неспецифические реакции в специфические. Если невозможна маскировка, то мешающие ионы удаляют из анализируемой смеси экстракцией, термическим разложением или осаждением.

Систематический метод. Реакции проводят в строго определённой последовательности. Основан на одной из классификационных групп. Смесь с помощью групповых реактивов делят на аналитические группы, далее обнаруживают и полностью удаляют мешающие ионы. И открывают обнаруживаемые ионы.

7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости свойств вещества от его природы. Измеряемый аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого соединения, растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих веществ и др. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объём, *в физико-химическом методе анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.*

Важное **практическое значение имеют методы**, основанные на исследовании **испускания и поглощения электромагнитного излучения** в различных областях спектра. К ним относится **спектроскопия** (люминесцентный анализ, спектральный анализ), **нефелометрия**, **турбидиметрия** и др. К важным физико-химическим методам анализа принадлежат **электрохимические методы**, использующие измерение электрических свойств вещества (**вольтамперометрия, кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия** и т.д.), а также **хроматография** (газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). *Успешно развиваются методы*, основанные на

измерении скоростей химических реакций (*кинетические методы анализа*), тепловых эффектов реакции (*термометрическое титрование*), а также на разделении ионов в магнитном поле (*масс-спектрометрия*).

При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру. Эти методы часто называют **инструментальными**. Многие современные приборы оснащены компьютерными программами.

В физико-химических методах анализа применяют два основных приёма: **метод прямых измерений** и **метод прямого и обратного титрования**. В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимости сигнала от природы вещества – основа качественного анализа. В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид уравнения связи:

$$I = a + b \cdot C,$$

где I – интенсивность сигнала (сила диффузионного тока в полярографии, оптическая плотность в спектрофотометрии); C – концентрация; a, b – постоянные, причём во многих случаях $a = 0$, (спектрофотометрия, полярография).

Численные значения констант « a » и « b » в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных растворов и т.д. Только в кулонометрии, основанной на законе Фарадея, не требуется измерения констант.

Наибольшее распространение в практике получили следующие методы определения констант уравнения связи (методы количественного анализа).

Метод градуировочного и калибровочного графика.

Измеряют интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или стандартных растворов и строят градуировочный (калибровочный) график в координатах:

$$I = f(C) \text{ или } I = f(\lg C),$$

где C – концентрация компонента в стандартном растворе или стандартном образце.

В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному (калибровочному) графику находят концентрацию.

Метод молярного свойства.

Применяют в тех случаях, когда уравнение связи $I = b \cdot C$ соблюдается достаточно строго. Измеряют аналитический сигнал у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают

$$b = I_{\text{ст}}/C_{\text{ст}};$$

если $C_{\text{ст}}$ измеряется в моль/л, то b – молярное свойство. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы I_x и по соотношению $C_x = I_x/b$, или $C_x/I_x = C_{\text{ст}}/I_{\text{ст}}$, *рассчитывают концентрацию*:

$$C_x = C_{\text{ст}} I_x / I_{\text{ст}}.$$

Метод добавок. Измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы I_x , а затем интенсивность сигнала пробы с известной добавкой стандартного раствора $I_{x+\text{ст}}$. *Концентрацию вещества в пробе рассчитывают по соотношению* $C_x = C_{\text{ст}} \cdot I_x / (I_{x+\text{ст}} - I_{\text{ст}})$

Метод титрования. Измеряют интенсивность аналитического сигнала I в зависимости от объёма (V) добавленного титранта. По кривой титрования $I = f(V)$, находят *точку эквивалентности* и рассчитывают результат по обычным формулам титриметрического анализа $C_1V_1 = C_2V_2$.

Физико-химические методы анализа используют при определении низких содержаний (порядка 10^{-3} % или менее), где классические методы анализа обычно неприменимы.

Деление аналитических методов на физические, химические и физико-химические весьма условно.

8. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кондуктометрического титрования основан на *изменении электропроводности объёма раствора во время протекания в нём химической реакции* (нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования). В результате реакции *изменяется ионный состав раствора*. Ионы с одной абсолютной скоростью и эквивалентной электропроводностью заменяются на ионы с другими значениями этих характеристик, или в системе образуется слабо диссоциирующее, трудно растворимое или комплексное соединение (особенно хелатное). **Кондуктометрическое титрование применяют** для объёмного анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией и содержащих несколько веществ, эмульсий, суспензий, а также для автоматического контроля и регулирования технологического процесса в непрерывных химических и пищевых технологиях производства. *Индикационной величиной является удельная электропроводность раствора* – величина, отражающая его состав. *Кондуктометрическое титрование* *слагается из трёх основных действий*:

1) измерение удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему определённого количества титранта;

2) построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (*ось ординат*) от количества или объёма титранта (*ось абсцисс*);

3) установление точки эквивалентности.

9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Все электрохимические методы анализа можно разделить на три группы:

1. Методы, *основанные* на протекании *электродной реакции* (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия и др.).
2. Методы, *не связанные* с протеканием *электродной реакции* (кондуктометрия, диэлектрометрия).
3. Методы, *связанные с изменением структуры двойного электрического слоя* (тензометрия).

Классифицируя электрохимические методы *по способу выполнения*, различают:

- а) *прямые* (прямая потенциометрия, ионометрия, прямая кулонометрия, вольтамперометрия и др.);
- б) *косвенные* (титриметрия с электрохимическими методами индикации точки эквивалентности – потенциометрическое, амперометрическое, кондуктометрическое, кулонометрическое титрование и др.);
- в) *инверсионные* (инверсионная вольтамперометрия, хронопотенциометрия и др.).

В практике анализа наибольшее значение имеют методы первой группы.

10. ИОНОМЕТРИЯ

Ионометрия. Современное прогрессивное направление в развитии потенциометрического метода анализа и исследования. Основные научная и прикладная задачи ионометрии заключаются в разработке, изучении и применении в анализе разнообразных электродов, обратимых и достаточно селективных к различным катионам и анионам. Ионометрию широко применяют: в промышленных технологиях для автоматического контроля производственных процессов, при контроле чистоты окружающей среды – атмосферы и гидросферы, в аналитической химии, биологии, геологии, медицине, и т.д. с помощью метода ионометрии успешно решаются задачи анализа и исследования применительно к сложным многокомпонентным и коллоидным системам. Ионометрия основана на применении ионоселективных мембранных электродов, функционирующих по механизму переноса ионов, т.е. обладающих ионной проводимостью. Поскольку мембрана проницаема для одного или нескольких видов ионов, то это свойство обеспечивает достаточно высокую селективность электрода и метода.

pH-метрия. Величина pH раствора в зависимости от вида выражения концентрации ионов водорода может иметь разное значение. Активность ионов H^+ в растворе определить нельзя, можно только установить среднюю ионную активность ($a_{\pm}$) и средний ионный коэффициент активности электролита ($\gamma_{\pm}$), если концентрация выражена моляльностью C_m . Исходя из этого $pH_a = -\lg(C_m \gamma_{\pm})$ или $pH = -\lg a(H^+)$, где под $a(H^+)$ подразумевают ($a_{\pm}$). Следовательно, понятия *активность ионов водорода* и «*pH*» *раствора* имеют условный

характер. Для растворов слабых электролитов с малой концентрацией pH выражают через концентрацию ионов $[H^+]$: $pH_c = -\lg[H^+]$. Обозначается также pH_c или pH через концентрацию раствора. С учётом степени электролитической диссоциации (α), тогда $pH = -\lg \alpha C$.

По ГОСТам на шкалу pH , например, 0,05 М водный раствор кислой калиевой соли фталевой кислоты ($C_8H_5O_4K$) при 25 °С соответствует $pH = 4,010$. Значение pH устанавливают потенциометрическим, кондуктометрическим, колориметрическим или кинетическим методами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС гальванического элемента, в котором потенциал одного из электродов зависит от активности водородных ионов. Чтобы уменьшить влияние природы аниона на активность ионов H^+ , конструируют эталонные гальванические элементы без переноса ионов. Для электрометрических потенциальных измерений можно использовать любой потенциометр или pH -метр со шкалой непосредственного отсчёта pH .

11. КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Константа диссоциации электролита характеризует способность его к распаду на катионы и анионы. Чем больше её величина, тем сильнее диссоциирует слабый электролит и тем выше концентрации его ионов в растворе при равновесии.

Степенью диссоциации (α) электролита называется доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т.е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Константа и степень диссоциации связаны соотношением, называемым Законом разбавления Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C_M}{1-\alpha},$$

где K – константа диссоциации; α – степень диссоциации; C_M – молярная концентрация электролита, моль/л.

У достаточно слабых электролитов в разбавленных растворах степень диссоциации α очень мала, а величина $(1-\alpha)$ близка к единице. Поэтому выражение закона освальда имеет вид

$$K \approx \alpha^2 C_M;$$

$$\alpha = \sqrt{K/C_M}.$$

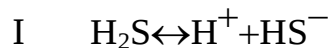
При разбавлении раствора (т.е. при уменьшении концентрации электролита C_M), степень диссоциации электролита возрастает.

Константа диссоциации характеризует силу кислот и оснований. Чем больше величина константы, тем сильнее диссоциация электролита в растворе. Так как константа диссоциации не зависит от концентрации раствора, она

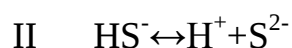
лучше характеризует способность электролита к распаду на ионы, чем степень диссоциации. **Закон разбавления справедлив только для слабых электролитов.**

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация, каждая ступень имеет свою константу диссоциации.

Например, сероводородная кислота диссоциирует в две ступени:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6 \times 10^{-8}$$

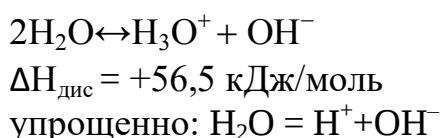


$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \times 10^{-14}$$

Константы диссоциации слабых электролитов приведены в справочных таблицах. Пользуясь ими, можно вычислить степени диссоциации электролитов.

12. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. pH и pOH

Основной растворитель в природе, а также в аналитической химии – это вода. Вода – очень слабый электролит, диссоциация очень мала, причем H^+ находится в гидратированном состоянии в виде иона гидроксония, и диссоциация записывается так:



По закону действия масс K равновесия диссоциации воды будет

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{p}}[\text{OH}^-]_{\text{p}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}}} = 1,8 \times 10^{-16}.$$

Значение $K_{\text{дис}}$ определено экспериментально. $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}}$ – это величина практически постоянная, численно равная общей концентрации воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

где 1000 г – масса 1 л воды.

$$K_{\text{дис}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = [\text{H}^+]_{\text{p}}[\text{OH}^-]_{\text{p}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,56 = 1 \times 10^{-14}$$

где $K_{H_2O} = [H^+]_p [OH^-]_p = 10^{-14}$ – эта константа называется ионное произведение воды – величина постоянная при постоянной температуре.

С повышением температуры K_{H_2O} увеличивается.

В растворе присутствуют ионы H^+ и OH^- , концентрации которых не могут изменяться независимо друг от друга. Их концентрации могут быть рассчитаны через концентрации друг друга:

$$[H^+]_p = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]_p}; [OH^-]_p = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]_p}$$

В чистой воде их концентрации равны $[H^+]_p = [OH^-]_p$ – это условие электронейтральности раствора:

$$[H^+]_p^2 = K_{H_2O}; [H^+]_p = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если $[H^+]_p = [OH^-]_p = 10^{-7}$ – нейтральный раствор

Если $[H^+]_p > 10^{-7}$ – кислый раствор

Если $[H^+]_p < 10^{-7}$ – щелочной раствор

Бренстед ввел водородный и гидроксильный показатели, прологарифмировав ионное произведение воды

$$\begin{aligned} pH &= -\lg[H^+] \\ pOH &= -\lg[OH^-] \\ K_{H_2O} &= [H^+][OH^-] \\ -\lg K_{H_2O} &= -\lg[H^+] - \lg[OH^-] \\ pK_{H_2O} &= pH + pOH = 14 \end{aligned}$$

$pH < 7$ и $pOH > 7$ – кислый;

$pH = pOH = 7$ – нейтральный;

$pH > 7$ и $pOH < 7$ – щелочной.

pH можно рассчитать или определить экспериментально с помощью pH -метров или с помощью индикаторов (менее точный, но более быстрый способ).

Индикаторы – это органические вещества, окраска растворов которых зависит от концентрации $[H^+]$, т.е. от pH раствора. Индикаторы бывают в виде растворов или в виде индикаторной бумаги, на которую нанесен индикатор. Каждому значению pH соответствует своя окраска.

Для расчета pH необходимо рассчитать концентрацию $[H^+]$ по следующим формулам:

$$C_{\text{иона}} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{исх. в-ва}},$$

либо по закону действия масс:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+]_p [A_n^-]_p}{[HA_n^-]_p}.$$

13. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Природные системы часто обладают буферными свойствами. В аналитической химии выполнение многих экспериментов возможно только при определенном значении pH раствора.

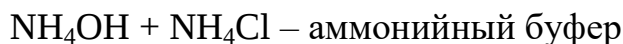
Свойство растворов сохранять постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или оснований и при их разбавлении называют *буферным действием*, а растворы, обладающие таким действием, называются *буферными растворами* или *буферными смесями*.

Обычно буферные растворы представляют собой смеси веществ, содержащие одноименные ионы:

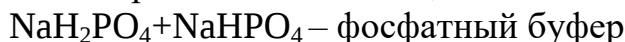
1 – смесь слабой кислоты и соли этой кислоты и сильного основания



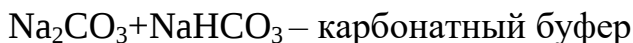
2 – смесь слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты;



3 – смесь кислых солей разной основности;



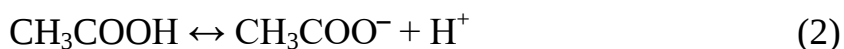
4 – смесь средней и кислой соли слабой кислоты



5 – растворы сильных кислот и щелочей достаточно большой концентрации.

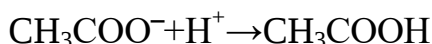
В буферном растворе содержатся вещества, одно из которых обладает свойством связывать H^+ , таким образом, противодействовать подкислению, другое – обладает свойством связывать ионы OH^- и, таким образом, противодействовать подщелачиванию.

Механизм действия буферных смесей основан на смещении ионных равновесий. Например, ацетатный буферный раствор работает следующим образом: Диссоциация веществ этой смеси идет так:

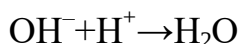


Ионы CH_3COO^- в основном получают за счет реакции (1), а в реакции (2) (подавлена), равновесие смещено влево.

При добавлении сильной кислоты увеличивается концентрация ионов H^+ , однако pH практически не меняется, так как H^+ связываются в молекулу слабой кислоты:



При добавлении и щелочи увеличивается концентрация OH^- , но pH Практически не меняется, так как OH^- связываются с H^+ в воду:



При этом равновесная концентрация H^+ восстанавливается за счет диссоциации кислоты.

Аналогичен механизм действия аммонийной буферной смеси.

Механизм действия смеси из кислых солей в начальной стадии другой:



далее $H_2PO_4^-$ диссоциирует: $H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+$ и действует как кислота, $NaH_2PO_4^-$ как соль, а далее действие аналогично.

pH буферной смеси можно рассчитать по следующим уравнениям (при этом пренебрегают диссоциацией слабой кислоты или слабого основания, а соли в буферах диссоциируют полностью:

$$C(H^+) = \frac{K_{\text{дис.к-ты}} \times C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pH = pK_{\text{дис.к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} \quad (1)$$

$$C(OH^-) = \frac{K_{\text{дис.осн.}} \times C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) – уравнения буферного раствора.

Буферная емкость и изменение pH буферного раствора. Способность буферных растворов сохранять определенное значение pH при добавлении кислоты или щелочи зависит от состава буферной смеси и концентрации её компонентов. Добавление одинакового количества кислоты или щелочи к разным буферным смесям приводит к разному изменению pH этих растворов. Это объясняется их разным действием, которое характеризуется буферной емкостью. Количество молей кислоты или щелочи, которое надо прибавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось на единицу, называют буферной емкостью. Для конкретной буферной смеси буферная ёмкость тем больше, чем больше концентрация его компонентов.

Максимальная буферная емкость у растворов с равной концентрацией компонентов. При добавлении кислоты или щелочи буферная ёмкость уменьшается.

Применение буферных смесей. Их используют в качественном и в количественном анализе для создания и поддержания определённого pH. Чаще используют следующие буферные смеси:

формиатная	$HCOOH + HCOOK$	pH = 3,8
ацетатная	$CH_3COOH + CH_3COONa$	pH = 4,8
фосфатная	$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	pH = 6,6
аммонийная	$NH_4OH + NH_4Cl$	pH = 9,2
карбонатная	$NaHCO_3 + Na_2CO_3$	pH = 9,9

Пример: в присутствии аммонийной буферной смеси проводят осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} \approx 9,0$ т.к. при $\text{pH} < 9,0$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием Al^{3+} , а при $\text{pH} > 9$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием аниона AlO_2^- .

Иногда буферная смесь образуется в исследуемом растворе. Так, при определении Ba^{2+} бихроматом калия в раствор добавляют ацетат натрия, при этом ацетат-ионы связывают образующиеся в растворе H^+ в уксусную кислоту. А уксусная кислота и ацетат натрия образуют буферную смесь.

14. РАСТВОРИМОСТЬ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Насыщенный раствор – это раствор с максимальной концентрацией в данном растворителе при данной температуре, сохраняющий устойчивость во времени.

Ненасыщенный раствор – это раствор с меньшей концентрацией, чем в насыщенном.

Пересыщенный раствор – это раствор с большей концентрацией, чем в насыщенном.

Последние готовятся особым способом; сохраняют устойчивость довольно долго, но при малейшем изменении условий лишнее количество вещества сразу выпадает в осадок (например, введение одного кристалла вещества).

Концентрацию вещества в его насыщенном растворе называют **растворимостью** данного вещества.

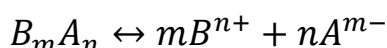
Растворимость выражают в моль/л или г/л.

По растворимости выделяют:

- хорошо растворимые (NaCl);
- труднорастворимые (BaSO_4).

Абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует.

В насыщенном растворе наступает химическое равновесие: раствор – осадок, которое можно представить:



По закону действия масс:

$$K_{\text{рав}} = \frac{[B^{n+}]_p^m [A^{m-}]_p^n}{[B_m A_n]_p}$$

$[B_m A_n]_p = \text{const}$, т.к. в осадке концентрация равна 100%, то

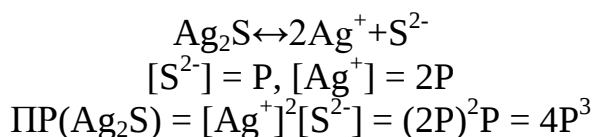
$$\text{ПР} = K_{\text{рав}} [B_m A_n]_{\text{осадка}} = [B^{n+}]_p^m [A^{m-}]_p^n$$

ПР – произведение растворимости.

ПР – это величина постоянная при данной температуре и характеризует растворение труднорастворимых веществ.

Величины ПР сведены в справочные таблицы. Чем меньше ПР, тем менее растворимо вещество для однотипных, т.е. дающих при диссоциации одно

число ионов в раствор. Для неидентичных о растворении веществ судят по *растворимости*, которая обозначается P :



Растворимость труднорастворимых веществ зависит от следующих факторов:

- природы электролита;
- природы растворителя;
- температуры;
- ионной силы раствора.

Условия образования и растворения осадка.

Произведение концентраций ионов, входящих в труднорастворимое вещество для любого раствора называют ионным произведением и обозначают ИП:

$$\text{ИП} = C(\text{B}^{n+}) \cdot C(\text{A}^{m-})$$

1. В насыщенном растворе $\text{ИП} = \text{ПР}$.
2. В ненасыщенном растворе $\text{ИП} < \text{ПР}$ и осадок растворяется (равновесие смещено в сторону растворения).
3. В пересыщенном растворе $\text{ИП} > \text{ПР}$ и осадок образуется (равновесие смещено в сторону осадка).

15. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ

С количественной стороны окислительно-восстановительные реакции характеризуют **окислительно-восстановительными** потенциалами, измеряемыми в вольтах. Потенциал, который возникает на границе между инертным электродом и раствором, содержащим окисленную и восстановленную формы вещества, называют **равновесным окислительно-восстановительным потенциалом**.

Потенциал определяется природой вещества и зависит от:

- концентраций окисленной и восстановленной форм вещества;
- pH раствора;
- температуры
- и других факторов (наличия осадков, комплексных ионов и т.д.)

Рассчитать величину потенциала при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм.}$ можно по формуле

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}} \quad (\text{формула Нернста})$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал; E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; n – число электронов, отдаваемых

восстановителем электроду при переходе в окисленную форму или принимаемых окислителем при переходе в восстановленную форму; $C_{\text{окисл.}}$ и $C_{\text{восст.}}$ – концентрации (точнее, активности) окисленной и восстановленной форм.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду, даны в справочных таблицах.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов зависят и от концентрации водородных ионов:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}} \times C_{H^+}^x}{C_{\text{восст}}},$$

C_{H^+} - концентрация водородных ионов.

Зная величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно вычислить, в каком направлении пойдет тот или иной окислительно-восстановительный процесс.

Каждая пара с большим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом является окислителем по отношению к паре с меньшим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом. Поэтому из двух возможных реакций всегда протекает та, которая отличается большей разностью окислительно-восстановительных потенциалов.

Чтобы выяснить степень протекания той или иной реакции в определенном направлении, к состоянию равновесия применяют закон действия масс.

Константу равновесия окислительно-восстановительной реакции вычисляют, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов обеих пар, по уравнению:

$$\text{Lg}K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,059},$$

где K – константа равновесия; E_1^0 и E_2^0 – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы; n – число присоединяемых или отдаваемых электронов.

Сравнивая величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов участвующих веществ, можно сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при условиях, близких к стандартным.

Окислительно-восстановительная реакция будет происходить самопроизвольно в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал системы с участием окислителя больше, чем системы с участием восстановителя, т.е. если ЭДС окислительно-восстановительной реакции положительна:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 \\ \text{ЭДС} > 0.$$

Окислительно-восстановительные потенциалы количественно характеризуют окислительные свойства окислителя (окисленной формы) и восстановительные свойства восстановителя (восстановленной формы).

Чем больше абсолютная величина окислительно-восстановительного потенциала, тем сильнее окислительные свойства окисленной формы и чем меньше потенциал, тем сильнее восстановительные свойства восстановительной формы.

16. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Жесткость воды — это совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов Ca^{2+} (кальциевая жесткость) и Mg^{2+} (магниева жесткость).

Источник — контакт природной воды с горными породами (известняками, доломитами и др.), минералами — кальцитом (CaCO_3), магнезитом (MgCO_3) и другими.

Сумма концентраций всех солей Ca^{2+} и Mg^{2+} называется общей жесткостью.

Общая жесткость складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной).

$$J_{\text{Ca}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}} \text{ (только соли кальция)}$$

$$J_{\text{Mg}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}} \text{ (только соли магния)}$$

$$J_{\text{вр}} = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}}$$

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}}$$

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{Ca}} + J_{\text{Mg}}$$

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}}$$

Классификация жесткости:

1. Общая жесткость по катионам делится на кальциевую и магниевую.
2. Общая жесткость по анионам делится на временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную).

Карбонатная жесткость обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Некарбонатная жесткость обусловлена наличием сульфатов, хлоридов, силикатов и фосфатов кальция и магния.

Методы удаления жесткости:

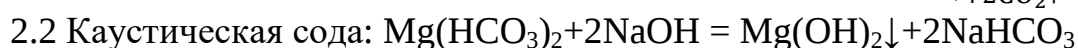
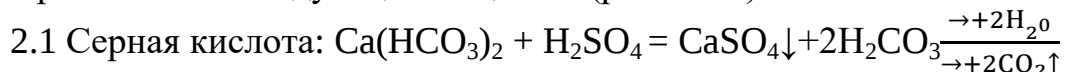
1. Кипячение.

При этом происходят следующие реакции:



2. Химический метод (реагентный)

Применяются следующие вещества (реагенты):

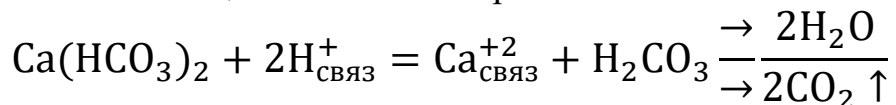


2.3 Кальцинированная сода: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$

2.4 Фосфаты: $3\text{MgCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl}$

3. Ионный обмен

С использованием специальных полимеров:



$\text{H}_{\text{связ}}^+$ или $\text{Na}_{\text{связ}}^+$ имеются в катионите (полимер) в связанном состоянии, которые обмениваются с ионами кальция и магния

4. Электродиализ.

Процесс проводится при постоянном электрическом токе в специальных аппаратах-электролизаторах.

Единицы измерения жесткости:

$$1 \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}} \text{ или } \frac{\text{мэкв}}{\text{л}} \text{ или } 1^\circ \text{Ж(РФ)} (\text{градус жесткости})$$

$$1 \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}} - \text{это содержание } 20,04 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \text{Ca}^{2+} \text{ или } 12,16 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \text{Mg}^{2+}$$

В других странах жесткость также измеряется в градусах:

$$1^\circ \text{ жесткости} - 0,357 \frac{\text{ммольэкв}}{\text{л}}, \text{ что соответствует } 0,01 \frac{\text{г}}{\text{л}} \text{CaO (ФРГ)}$$

Жесткость общую определяют методом титрования с трилоном Б (дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) в щелочной среде в присутствии эриохрома черного Т (или с индикатором хромовым темно - синим), а в присутствии мурексида (пурпурат аммония) определяют постоянную жесткость.

Временная жесткость определяется титрованием соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым:

$$\text{Ж}_{\text{общ}} = \frac{m(\text{Ca}^{+2})}{20,04} + \frac{m(\text{Mg}^{+2})}{12,16}.$$

Повышенная жесткость способствует усиленному образованию осадков в паровых котлах, отопительных приборах, системах отопления и охлаждения и т.д., снижая интенсивность теплообмена. Это приводит к большому перерасходу топлива, перегреву металлических поверхностей, повышенной коррозии.

Высокая $\text{Ж}(\text{Mg}^{2+})$ придает горький вкус воде, поэтому концентрация ионов магния $[\text{Mg}^{+2}]$ не должна превышать 100 мг/л.

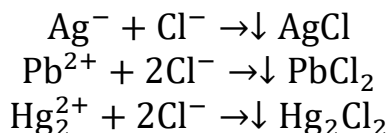
Общая жесткость питьевой воды должна быть не более 7 ммоль-экв/л в соответствии с ГОСТ на питьевую воду.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа № 1

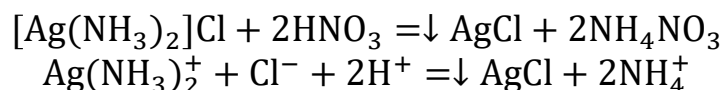
ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА НА КАТИОНЫ II ГРУППЫ

Групповой реактив – 2М раствор HCl – дает с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , осадки хлоридов белого цвета

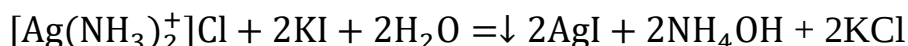


1. Осадок AgCl растворяется в растворе аммиака. Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 :

При подкислении образовавшегося аминокомплекса азотной кислотой последний разрушается с образованием осадка AgCl:



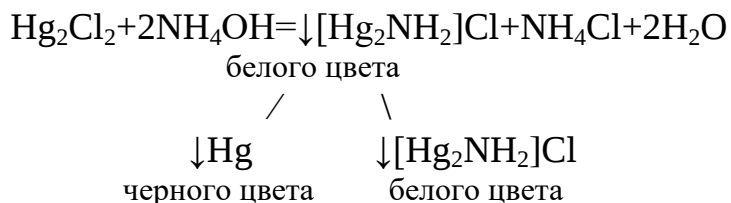
Этот комплекс разрушается и иодидом калия KI, при этом выпадает светло-желтый осадок AgI:



Эти реакции служат для обнаружения иона Ag^+ .

Выполнение реакции. Осадок AgCl взмутить и разделить на две части. К первой добавить 1 - 2 капли 2М раствора HNO_3 , ко второй – по каплям и при перемешивании 2М раствор аммиака до растворения осадка. Полученный раствор разделить на две части. К одной прибавить 2М раствор HNO_3 до кислой реакции, ко второй – 2-3 капли раствора KI.

2. Осадок Hg_2Cl_2 при взаимодействии с раствором аммиака дает хлористое амидное соединение ртути, которое разлагается с выделением металлической ртути черного цвета. Эту реакцию используют для обнаружения иона Hg_2^{2+} :



Выполнение реакции. К осадку Hg_2Cl_2 прибавить 2-3 капли концентрированного раствора NH_4OH ? Перемешать смесь.

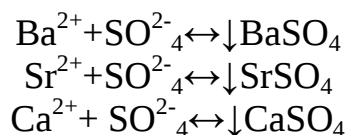
3. Осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде. Это свойство осадка используют для его отделения от AgCl и Hg_2Cl_2 .

Выполнение реакции. К осадку PbCl_2 добавить 0,5 мл дистиллированной воды и нагреть при перемешивании. Наблюдать растворение осадка при нагревании и последующее осаждение при охлаждении.

Лабораторная работа № 2

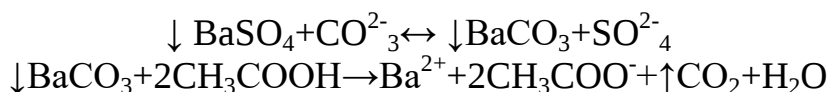
ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА НА КАТИОНЫ III ГРУППЫ

Серная кислота и растворимые сульфаты с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} образуют осадки сульфатов белого цвета



Ввиду сравнительно большой растворимости CaSO_4 ион Ca^{2+} разбавленным раствором H_2SO_4 полностью осадить нельзя. Его осаждают при действии концентрированного или спиртового раствора H_2SO_4 .

Сульфаты катионов третьей группы нерастворимы в кислотах и щелочах. Поэтому для получения в растворе свободных ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} сульфаты переводят в карбонаты, а последние растворяют в уксусной кислоте. Например:



Однако CaSO_4 в отличие от SrSO_4 , растворим в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вследствие образования растворимого комплекса Ca^{+2} .

Эту реакцию используют для разделения катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Выполнение реакций. 1) В три пробирки поместить по 2-3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , прибавить в каждую пробирку 1-2 капли 1М раствора H_2SO_4 , перемешать. Убедиться, что осадок CaSO_4 не выпал. Прибавить в пробирку с раствором CaCl_2 2 капли этанола, перемешать, наблюдать осаждение CaSO_4 . Получить осадок CaSO_4 прибавив к 2-3 каплям раствора CaCl_2 1-2 капли концентрированного раствора H_2SO_4 . Осадки BaSO_4 и SrSO_4 разделить на две части, осадок CaSO_4 на три части. Исследовать растворимость сульфатов в кислотах, щелочах и растворимость CaSO_4 в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании.

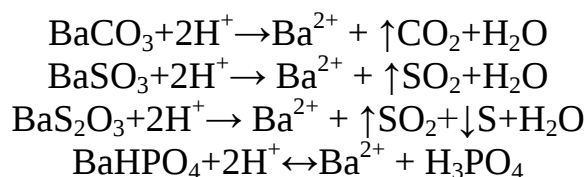
2) В пробирки поместить по 3 капли растворов BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , прибавить 5 капель этанола и 9 - 10 капель 1М раствора H_2SO_4 , перемешать. Осадок отцентрифугировать и промыть дистиллированной водой. К промытому осадку сульфатов прибавить 2 мл 5М раствора K_2CO_3 , взмутить осадок и перенести смесь в фарфоровую чашку. Кипятить 4 - 5 минут, после охлаждения добавить 1-2 мл дистиллированной воды, перемешать, дать отстояться и слить прозрачный слой жидкости, содержащий ион SO_4^{2-} . Осадок вновь обработать раствором K_2CO_3 , повторив все операции и заменив сливание дистиллированной водой 2-3 раз до полного удаления ионов SO_4^{2-} и растворить, добавляя по каплям и при перемешивании 2М раствор CH_3COOH .

Условие проведения реакции. Осаждение сульфатов 1М раствором H_2SO_4 проводят в присутствии этанола.

Лабораторная работа № 3

ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА НА АНИОНЫ I ГРУППЫ

Растворы солей бария с анионами I группы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} образуют кристаллические осадки белого цвета. Наиболее растворимым является $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3$, поэтому $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ион осаждается только из концентрированных растворов. Эти осадки, за исключением BaSO_4 , растворяются в HCl и HNO_3 , поэтому осаждение следует проводить в нейтральной или щелочной среде. Осадки BaCO_3 , BaSO_3 , $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяются с выделением газов CO_2 и SO_2 , а растворение $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сопровождается, кроме того, помутнением раствора вследствие выделения свободной серы:

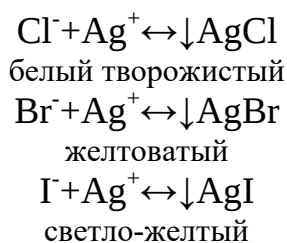


Выполнение реакции. В пять пробирок налить по 2-3 капли растворов Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 и прибавить по 1-2 капли раствора BaCl_2 . К полученным осадкам прибавить при перемешивании по 3-4 капли 2М раствора HCl и сделать вывод о растворимости осадка.

Лабораторная работа № 4

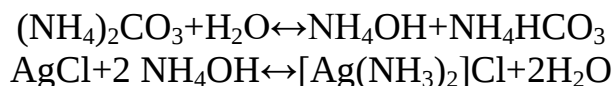
ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА НА АНИОНЫ II ГРУППЫ

Анионы второй группы Cl^- , Br^- , I^- осаждаются раствором нитрата серебра AgNO_3 в виде галогенидов серебра:



Осадки не растворяются в азотной кислоте.

Осадок AgCl растворяется в 12 % растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и в растворе NH_4OH :



Выполнение реакций. В три пробирки поместить по 3-4 капли растворов NaCl , KBr , и KI и прибавить по 2-3 капли раствора AgNO_3 . Каждый осадок разделить на три части и исследовать их растворимость в HNO_3 , 12 % растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и концентрированном растворе NH_4OH . Полученный раствор хлорида диамминсеребра (I) использовать для выполнения последующих реакций.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Раздел 1

1. Основные понятия, виды и объекты химического анализа.
2. Методы химического анализа.
3. Методы определения химических веществ. Аналитические реакции.
4. Методы качественного анализа.
5. Классификация и схемы анализа катионов. Сульфидная классификация.
6. Анализ группы анионов.
7. Классификация физико-химических методов анализа.
8. Кондуктометрическое титрование.
9. Ионметрия.
10. pH-метрия.

Раздел 2

1. Диссоциация электролитов. Константа и степень диссоциации.
2. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды.
3. Водородный и гидроксильный показатели. Шкала водородного показателя.
4. Буферные растворы. Буферная ёмкость.
5. Типы буферных растворов, их свойства и применение.
6. Растворимость, произведение растворимости.
7. Ионное произведение электролитов. Условия образования осадка. Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы.
8. Теория окислительно-восстановительных процессов.
9. Окислительно-восстановительные потенциалы. Условие протекания окислительно-восстановительных процессов.
10. Метод кислотно-основного титрования.

Раздел 3

1. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,4 г NaOH.
2. Указать реакцию среды и найти концентрацию H^+ и OH^- -ионов в растворе (в моль/л), для которого pH равен 3.
3. Определить pH раствора, в 500мл которого содержится 0,28 г KOH.
4. Рассчитать концентрацию ионов H^+ и pH в растворе, если концентрация OH^- ионов равна 10^{-11} моль/л.
5. Какой объём (л) 2М раствора гидроксида натрия потребуется на нейтрализацию 4 л 0,5М раствора серной кислоты? Определить pH получившегося раствора после нейтрализации.
6. Как изменится pH, если вдвое разбавить водой 0,2М раствор HCl ($\alpha = 1$) и раствор CH_3COOH ($\alpha = 0,03$).

7. Определить рОН раствора, в 3-х литрах которого содержится 5,88 г H_2SO_4 .
8. Сколько граммов NaOH потребуется для приготовления 500 мл раствора, рН которого 9?
9. Равны ли молярные концентрации растворов HNO_3 и NaOH , если для первого раствора $\text{pH} = 2$, а для второго $\text{pH} = 13$?
10. Определить массу едкого натра, растворенного в 200 мл раствора NaOH , если рН этого раствора 12.
11. Определить концентрацию H^+ и степень диссоциации первой ступени в 0,01М растворе угольной кислоты, если рН этого раствор равен 6,0.

Раздел 4

1. Концентрация ионов хлора в растворе хлорида бария равна 50 г/л. Степень диссоциации этой соли 70 %. Вычислить молярную концентрацию раствора соли.
2. Константа диссоциации уксусной кислоты $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень её диссоциации в 0,005 М растворе.
3. Чему равна концентрация(C_m) раствора уксусной кислоты, рН которого равен 5,2? Степень диссоциации кислоты равна 2%.
4. Вычислить рН 0,01н раствора уксусной кислоты, в которой степень диссоциации кислоты равна 0,042.
5. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 н растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты.
6. Какова будет концентрация ионов водорода в 0,1М растворе азотистой кислоты HNO_2 , константа диссоциации которой равна $5,1 \cdot 10^{-4}$?
7. Вычислить концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- в 0,1М растворе уксусной кислоты, зная, что степень её диссоциации в таком растворе равна 1,3 %.
8. Каковы концентрации ионов Ba^{2+} и Cl^- в растворе BaCl_2 , если степень его диссоциации в данном растворе составляет 72 %.
9. Определить концентрацию ионов водорода в 0,2 М растворе одноосновной муравьиной кислоты (HCOOH). Константа диссоциации муравьиной кислоты $2 \cdot 10^{-4}$. Определить рН и рОН данного раствора.
10. Константа диссоциации синильной кислоты равна $7 \cdot 10^{-10}$. Вычислить степень диссоциации HCN в её 0,1 М растворе.

Раздел 5

1. Определить рН карбонатной буферной смеси, содержащей 6мл угольной кислоты и 3мл раствора гидрокарбоната натрия одинаковой концентрации. $K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ по первой ступени.
2. Рассчитать рН буферной смеси, если в двух литрах раствора имеется 0,2моль NaHCO_3 и 0,1моль Na_2CO_3 ? $K_{\text{дис.}}(\text{HCO}^-) = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

3. Рассчитать pH и буферную ёмкость раствора, полученного смешением по 1 моль NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 в 100 мл раствора. $K_{\text{дис.}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,3 \cdot 10^{-8}$.
4. Ацетатный буферный раствор составлен из 1 моль CH_3COOH и 0,5 моль CH_3COONa в 100 мл. Чему равна pH исходной смеси? $K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.
5. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л NH_4OH и 0,01 моль/л хлорида аммония NH_4Cl , если константа диссоциации NH_4OH $1,8 \cdot 10^{-5}$. Изменится ли pH этой смеси при разбавлении раствора в 100 раз?
6. Раствор содержит 0,056 моль NH_4OH и 0,1 моль NH_4Cl . Чему равен pH этого раствора? $K_{\text{дис.}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
7. Вычислить pH буферного раствора, состоящего из 4 мл уксусной кислоты и 16 мл ацетата натрия одинаковой концентрации. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты $1,75 \cdot 10^{-5}$.
8. Вычислить pH формиатной буферной смеси в литре которой содержится 0,5 моль HCOOH и 0,4 моль HCOOK . $K_{\text{дис.}}(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
9. Вычислить pH буферных смесей, полученных при сливании равных объёмов 0,01 М раствора CH_3COOH и 0,02 М раствора CH_3COONa ; 0,02 М раствора CH_3COOH и 0,01 М раствора CH_3COONa , $K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.
10. Вычислить pH смеси 0,03 н раствором уксусной кислоты с 0,3 н раствором ацетата натрия, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Сколько мл 0,1 н раствора NaOH надо добавить, чтобы pH изменить на 3 единицы?

Раздел 6

1. Вычислить растворимость в воде CaF_2 . ($\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$. Ответ дать в моль/л и г/л.
2. Растворимость карбоната кальция при 25 °С равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости этой соли.
3. Растворимость сульфата кальция при 18 °С равна $0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислить произведение растворимости этой соли.
4. Во сколько раз растворимость оксалата кальция (CaC_2O_4) больше растворимости фосфата кальция? $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 10^{-29}$, $\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9}$.
5. Произведение растворимости фосфата кальция равно 10^{-29} . Сколько граммов фосфата кальция содержится в 10 л насыщенного раствора?
6. Растворимость гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18 °С равна $0,98 \cdot 10^{-2}$ г/л. Найти произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при этой температуре.
7. Вычислить произведение растворимости бромиды свинца при 25 °С, если растворимость соли при этой температуре равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
8. Растворимость сульфата бария при 25 °С равна 0,00245 г в 1 л. Вычислить произведение растворимости сульфата бария.
9. Для растворения 1,16 г иодида свинца (II) потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости соли.

10. Произведение растворимости сульфата свинца при 25 °С равно $1,6 \cdot 10^{-8}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешали 100 мл 0,01н раствора нитрата свинца и 400 мл 0,001 н раствора сульфата калия.

Раздел 7

1. При смешивании двух окислительно-восстановительных пар $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ и Cl_2/HCl в нейтральной среде с концентрациями окисленной формы 0,01 моль/л, а восстановленной формы – 0,1 моль/л. Записать уравнение данной окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде, электронные уравнения, определив направленность. Вычислить ЭДС.

2. Определить, какой процесс будет протекать:

а) окисление йодом ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} ;

б) окисление ионами железа Fe^{3+} иодид-ионов до свободного йода. Обосновать. Записать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции и вычислить ЭДС при стандартных условиях.

3. Определить, будут ли перманганат-ионы окислять хлорид-ионы до свободного хлора в кислой и нейтральной средах. Обосновать. Записать уравнение реакции в молекулярном виде и вычислить ЭДС реакции с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л. Составить электронные уравнения.

4. В каком направлении пойдет реакция при смешивании двух окислительно-восстановительных пар Br_2/NaBr и Cl_2/NaCl . Записать уравнения реакции в молекулярном виде и вычислить ЭДС, если концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л.

5. При смешивании двух окислительно-восстановительных пар $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и J_2/KJ в кислой среде при стандартных условиях протекает окислительно-восстановительная реакция. Определить направленность реакции, записать уравнение в молекулярном виде, электронные уравнения, вычислить ЭДС.

6. В каком направлении пойдет реакция при смешивании двух окислительно-восстановительных пар J_2/KJ и Cl_2/KCl с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л. Записать молекулярное и электронные уравнения данной окислительно-восстановительной реакции и вычислить ЭДС.

7. В каком направлении пойдет реакция при смешивании двух окислительно-восстановительных пар растворов $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ и $\text{SnCl}_4/\text{SnCl}_2$ с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 0,1 моль/л. Вычислить ЭДС данной окислительно-восстановительной реакции и записать уравнение реакции в молекулярном виде, электронные уравнения.

8. Определить, какой процесс будет протекать и почему:

а) окисление ионами железа Fe^{3+} бромид-ионов до свободного брома;

б) окисление бромом ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Почему?

Записать молекулярное и электронные уравнения окислительно-восстановительной реакции и вычислить ЭДС при стандартных условиях.

9. Может ли дихромат калия в кислой среде окислить хлорид-ионы до свободного хлора при стандартных условиях? Почему? Записать молекулярное и электронные уравнения окислительно-восстановительной реакции и вычислить ЭДС.

10. Определить направленность реакции при смешивании двух пар S/H_2S и Br_2/HBr с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л. Записать уравнение данной окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде, электронные уравнения и вычислить ЭДС.

Раздел 8

1. Чему равна магниевая жесткость, если общая жесткость равна 6 мэкв/л и известно, что в 500 мл такой воды содержится 52 мг катионов кальция.

2. Жёсткость воды равна 6 мэкв/л. К 1 м³ жёсткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. Определить жёсткость воды после прибавления карбоната натрия.

3. Вычислить временную жесткость воды, если при кипячении 500 мл воды выпал осадок карбоната кальция массой 75 мг и гидроксида магния 50 мг.

4. Вычислить жёсткость воды, зная, что в 600 л её содержится 65,7 г гидрокарбоната кальция и 61,2 г сульфата магния.

5. При кипячении 500 мл воды выпал осадок карбоната кальция массой 70 мг и гидроксида магния массой 45 мг. Чему равна временная жёсткость?

6. Определить магниевую жёсткость, если 500 мл воды содержит 20 мг катионов кальция, а общая жёсткость равна 4,5 мэкв/л.

7. Чему равна кальциевая жёсткость, если в 200 мл воды содержится 12 мг катионов магния, а общая жёсткость равна 8 мэкв/л?

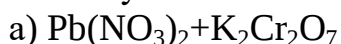
8. Сколько граммов соды (Na_2CO_3) надо прибавить к 500 л, чтобы удалить кальциевую (2,5 мэкв/л) и магниевую (3,2 мэкв/л) жёсткости.

9. Чему равна кальциевая жесткость, если общая жесткость равна 7 мэкв/л? Известно, что в 200 мл такой воды содержится 6 мг катионов магния.

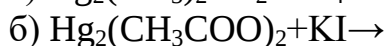
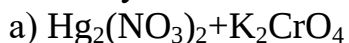
10. Чему равна кальциевая жесткость, если в 250 мл воды содержится 10 мг катионов магния и общая жесткость равна 8,5 мэкв/л?

Раздел 9

1. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Указать визуальные изменения:

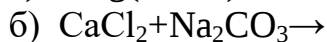


2. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Указать визуальные изменения:



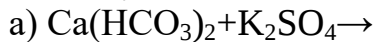
3. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции.

Указать визуальные изменения:



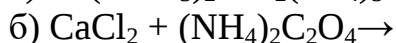
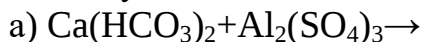
4. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



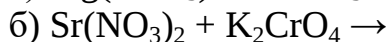
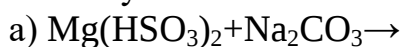
5. Записать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



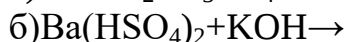
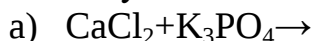
6. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



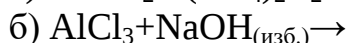
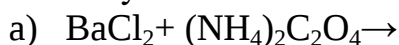
7. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



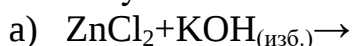
8. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



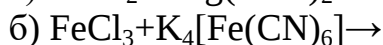
9. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



10. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Указать визуальные изменения:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуков А.Ф. Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. 496 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1980. – 456 с.
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – Изд. 4-е. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. – В 2-х книгах. Кн.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. Кн.2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 367 с.
5. Основы аналитической химии: учебник для вузов. – В 2-х кн. / Под ред. академика Ю.А.Золотова.– 3-е изд. перераб. и доп. – Кн.1.Общие вопросы. Методы разделения. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.; Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Изд.5-е, переработан и дополнен. – «Наукова думка», 1987.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Изд. 2-е, исп. и доп. – М.: Химия, 1978.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания
и контрольные задания*

*Составитель: **Львов** Александр Владимирович*

В авторской редакции

Изд. № 53/2025. Объем 2,5 п.л. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,45.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»