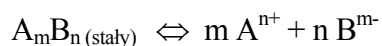


5. RÓWNOWAGI JONOWE W UKŁADACH HETEROGENICZNYCH

CIAŁO STAŁE - CIECZ

Proces rozpuszczania trudno rozpuszczalnych elektrolitów można przedstawić ogólnie w postaci równania



Dla roztworu nasyconego, to jest pozostającego w równowadze z nadmiarem substancji rozpuszczonej możemy zastosować prawo działania mas

$$K = \frac{X_{A^{n+}}^m \cdot X_{B^{m-}}^n}{X_{A_m B_n}}, \quad \text{gdzie: } X_{A_m B_n} = 1$$

Zastępując ułamki molowe przez stężenia odniesione do stężenia standardowego otrzymujemy wyrażenie na stałą równowagi

$$L = K_c = (c_{A^{n+}})^m \cdot (c_{B^{m-}})^n$$

Stała równowagi powyższej reakcji nosi nazwę iloczynu rozpuszczalności. Zatem iloczyn rozpuszczalności równy jest iloczynowi ze stężeń (w roztworze nasyconym) jonów wchodzących w skład trudno rozpuszczalnego elektrolitu (podniesionych do potęg o wykładniku równym liczbie jonów danego rodzaju we wzorze chemicznym tej substancji). Iloczyn rozpuszczalności, jak każda stała równowagi, zależy jedynie od temperatury (zazwyczaj proces rozpuszczania jest procesem endotermicznym i w konsekwencji iloczyn rozpuszczalności rośnie ze wzrostem temperatury). Zgodnie z regułą przekory Le Chateriera-Brauna, zwiększenie stężenia jednego ze składników wchodzących w skład roztworu powoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia osadu. Aby strącenie było całkowite należy użyć nadmiaru odczynnika strącającego. Należy jednak zdawać sobie sprawę z faktu, że użycie zbyt dużego nadmiaru odczynnika strącającego może wywołać niepożądany efekt, a mianowicie rozpuszczenie osadu skutkiem wzrostu mocy jonowej roztworu (efekt solny), czy też z powodu reakcji między osadem a dodawanymi jonami (np. tworzenie związków kompleksowych).

Wielkością charakteryzującą roztwory trudno rozpuszczalnych substancji oprócz iloczynu rozpuszczalności jest rozpuszczalność. Rozpuszczalność jest to maksymalna ilość danej substancji (wyrażona w gramach lub molach), jaką w danej temperaturze można rozpuścić w określonej ilości (100g, 1000g lub 1 dm³) rozpuszczalnika uzyskując roztwór nasycony. Rozpuszczalność substancji w danym rozpuszczalniku zależy (podobnie jak L) od temperatury a ponadto od obecności innych jonów w roztworze (efekt wspólnego jonu, efekt solny).

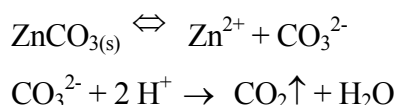
Termin "rozpuszczanie osadów", stosowany jako określenie przeprowadzania substancji

stałej do roztworu, jest pojęciem szerszym. Obejmuje ono zarówno proces fizyczny, jak i reakcje chemiczne. Dla rozróżnienia - zanikanie osadu związane z przebiegiem reakcji chemicznej powinno być nazywane roztworzeniem substancji.

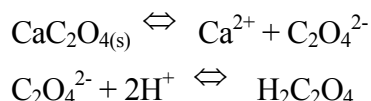
W celu przeprowadzenia trudno rozpuszczalnej substancji do roztworu należy, zgodnie z regułą przekory dodać taki reagent, który spowoduje zmniejszenie, bądź usunięcie jednego z jonów będących w równowadze z osadem.

Uzyskać to można stosując jeden z podanych sposobów:

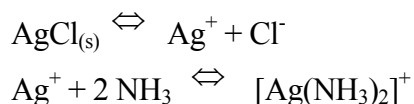
a) Dodanie odczynnika, który spowoduje powstanie substancji opuszczającej środowisko reakcji



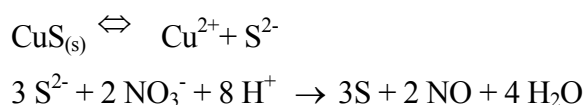
b) Dodanie odczynnika, który reagując z anionem związku tworzącego osad utworzy wodę, słabo zdysocjowany kwas lub słabą zasadę. Mocne kwasy rozpuszczają zazwyczaj trudno rozpuszczalne wodorotlenki lub sole słabych kwasów



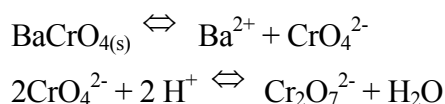
c) Dodanie odczynnika, który reagując z jednym z jonów wchodzących w skład osadu utworzy rozpuszczalny kompleks



d) Dodanie odczynnika, który utlenia jeden z jonów osadu



e) Dodanie odczynnika, który na skutek zmiany wartości pH środowiska reakcji spowoduje powstanie substancji rozpuszczalnej



Zakres materiału naukowego: Iloczyn rozpuszczalności, roztwór nasycony, rozpuszczalność, zależność pomiędzy iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością, czynniki

wpływające na rozpuszczalność. Zastosowanie reguły przekory w procesie rozpuszczania i wytrącania osadów, moc jonowa roztworu, efekt solny. Zastosowanie pojęcia iloczynu rozpuszczalności w analizie jakościowej.

Cel ćwiczenia: Zapoznanie się z równowagami zachodzącymi w roztworach trudno rozpuszczalnych elektrolitów, badanie wpływu różnych czynników na rozpuszczanie i wytrącanie osadów, wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności L trudno rozpuszczalnych wodorotlenków, odczynnik grupowy.

5.1. WPŁYW WSPÓLNEGO JONU NA ROZPUSZCZALNOŚĆ CHLORKU SODU

Odczynniki: nasycony roztwór NaCl, stężony HCl.

Do 5 cm³ nasyconego roztworu chlorku sodu dodać (pod wyciągiem!) kilka cm³ stężonego kwasu solnego.

Opracowanie wyników:

W oparciu o prawo działania mas wyjaśnij zaobserwowany efekt.

5.2. DOBÓR ODCZYNNIKÓW ROZPUSZCZAJĄCYCH OSADY

Odczynniki do wytrącania osadów:

0,1 M Pb(NO₃)₂,

0,5 M roztwory SrCl₂, NiCl₂, CuSO₄, K₂Cr₂O₇, KCl, Na₂HPO₄, NaHC₄H₄O₆,

1 M CH₃CSNH₂ (AKT),

2 M Na₂CO₃, 2 M NH₃aq, 2 M NaOH, 2 M HCl.

Odczynniki do roztwarzania osadów: dobrać, korzystając z Części II Skryptu

Stosując niewielkie ilości (~1 cm³) odpowiednich odczynników wytrącić w pięciu probówkach osady następujących soli: PbCl₂, Cu₃(PO₄)₂, NiS, SrCrO₄, KHC₄H₄O₆. Zawartość każdej próbki (roztwór wraz z osadem) podzielić na dwie części. Dobrać dla każdego z osadów odczynniki, które spowodują jego całkowite rozpuszczenie.

Opracowanie wyników

1. Wyniki zestawić w tabeli

Roztwory soli	Odczynnik strącający	Wytrącony osad	Odczynniki rozpuszczające osad		Produkty reakcji rozpuszczania
Pb(NO ₃) ₂			1.		
			2.		
CuSO ₄			1.		
			2.		
NiCl ₂			1.		
			2.		
SrCl ₂			1.		
			2.		
KCl			1.		
			2.		

2. Napisać równania wszystkich reakcji, które zachodzą w czasie wytrącania, a następnie rozpuszczania osadu.

5.3. WPLYW WARUNKÓW NA WYTRĄCANIE I ROZPUSZCZALNOŚĆ WODOROTLENKÓW, WĘGLANÓW I FOSFORANÓW WYBRANYCH METALI

Odczynniki:

0,5 M roztwory NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,

2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2 M $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4$,

3 M NH_3aq , 3 M NH_4Cl .

Do czterech ponumerowanych probówek wprowadzić po 1 cm^3 0,5 M roztworów azotanów(V) sodu, wapnia, magnezu i glinu. Do każdej probówki dodawać po kropli 1 cm^3 3 M roztworu amoniaku. Obserwować kolejność powstawania osadów. Do wszystkich probówek dodać po 1 cm^3 3 M NH_4Cl . Obserwować zachodzące zmiany. Do probówek, w których nie ma osadu dodać 1 cm^3 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ponownie obserwować zachodzące zmiany. Następnie do probówek, w których nie ma osadu dodać 1 cm^3 2 M $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4$ i obserwować powstawanie osadu.

Opracowanie wyników:

1. Wyniki zestawić w tabeli:

Roztwór soli Odczynnik strącający	Zaznacz, czy wytrąca się osad i jaka jest jego barwa			
	NaNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
NH_3				
NH_4Cl				
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$				
$(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4$				

2. Napisać równania reakcji oraz wyjaśnić zachodzące zmiany.

3. Na podstawie obserwacji i wniosków wynikających z przeprowadzonego doświadczenia zaproponuj metodę rozdziału mieszaniny soli sodu, magnezu, wapnia i glinu.

4. Wyjaśnij, co to jest odczynnik grupowy w klasycznej analizie kationów i anionów.

5.4. WPLYW ŚRODOWISKA NA WYTRĄCANIE I ROZPUSZCZALNOŚĆ SIARCZKÓW METALI

Odczynniki:

0,5 M ZnCl₂, BiCl₃, NaCl,

1 M CH₃CSNH₂,

6 M HCl,

stężony NH₃aq, stężony HNO₃.

Do trzech probówek wprowadzić po 1 cm³ 0,5 M roztworów: ZnCl₂, BiCl₃, NaCl (lub odpowiednich azotanów). **Dalsze czynności wykonywać pod wyciągiem !** Do każdej probówki dodać dziesięć kropli 6 M HCl i 1 cm³ 1 M roztworu tioacetamidu CH₃CSNH₂ (tioacetamid w roztworze wodnym ulega hydrolizie CH₃CSNH₂ + H₂O = CH₃CONH₂ + H₂S. Powstający H₂S reaguje z jonami metali, tworząc siarczki). W celu przyspieszenia hydrolizy tioacetamidu, probówki zanurzyć w gotującej się wodzie na około 2 min. Obserwować, czy wytrąca się osad i jakiej jest barwy. Do probówek, w których nie utworzył się osad, dodać 1 cm³ stężonego amoniaku tak, aby roztwory stały się zasadowe (sprawdzić odczyn), i obserwować zmiany.

Sprawdzić rozpuszczalność wytrąconych siarczków w kwasach. W tym celu osady odwirować i każdy zadać dziesięcioma kroplami 6 M HCl. W przypadku, gdy osad nie rozpuszcza się, dodać pięć kropli stęż HNO₃.

Opracowanie wyników:

1. Wyniki obserwacji zestawić w tabeli:

Roztwór	Roztwór +HCl +H ₂ S	Roztwór +NH ₃ aq	Osad +HCl	Osad +HNO ₃
BiCl ₃				
ZnCl ₂				
NaCl				

2. Napisać równania reakcji oraz objaśnić zachodzące zmiany.

3. W oparciu o tablicowe wartości iloczynów rozpuszczalności wyjaśnić różnice rozpuszczalności badanych siarczków.

4. Zaproponować na podstawie powyższego ćwiczenia sposób rozdziału mieszaniny zawierającej kationy Bi³⁺, Zn²⁺, Na⁺.

5.5. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI OŁOWIU(II)

Odczynniki i przybory laboratoryjne:

0,5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2HPO_4 , KI,

1 M HCl,

probówki.

Do probówki wprowadzić $\sim 1 \text{ cm}^3$ 0,5 M roztworu azotanu ołowiu(II) i $\sim 1 \text{ cm}^3$ 1 M HCl. Powstały osad odwirować, a roztwór z nad osadu zlać do czystej probówki. Dodać do roztworu 1 cm^3 0,5 M roztworu KI. Wytrącony osad odwirować a roztwór przenieść do czystej probówki i dodać 1 cm^3 0,5 M roztworu Na_2HPO_4 . Wytrącony osad odwirować, a roztwór przenieść do czystej probówki. Z roztworu otrzymanego po strąceniu fosforanu ołowiu(II) spróbować strącić chlorek lub jodek ołowiu(II).

Opracowanie wyników:

1. Na podstawie iloczynów rozpuszczalności wyjaśnij przebieg doświadczenia.
2. Który ze stosowanych odczynników można użyć do całkowitego wytrącenia jonów Pb^{2+} z roztworu zawierającego azotany sodu i ołowiu?
3. Na podstawie iloczynów rozpuszczalności zaproponować odczynnik strącający jony Pb^{2+} z przesączu po strąceniu fosforanu ołowiu.

5.6. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI SREBRA

Odczynniki i przybory laboratoryjne:

0,5 M roztwory AgNO_3 , KI,

1 M roztwory HCl, H_2SO_4 ,

probówki

Do probówki wprowadzić 1 cm^3 0,5 M roztworu AgNO_3 a następnie dodać $0,5 \text{ cm}^3$ 1 M H_2SO_4 . Osad odwirować, a roztwór z nad osadu zlać do czystej probówki. Dodać do roztworu 1 cm^3 1 M HCl. Odwirować otrzymany osad, a roztwór zlać do czystej probówki i dodać 1 cm^3 0,5 M roztworu KI. Wytrącony osad odwirować, a roztwór przenieść do czystej probówki. Z roztworu otrzymanego po strąceniu jodku srebra spróbować strącić chlorek lub siarczan(VI) srebra.

Opracowanie wyników:

1. Na podstawie iloczynów rozpuszczalności wyjaśnić przebieg doświadczenia.
2. Który ze stosowanych odczynników należy użyć do całkowitego wytrącenia jonów Ag^+ z roztworu zawierającego azotany sodu i srebra?
3. Na podstawie iloczynów rozpuszczalności zaproponować odczynnik strącający jony Ag^+ z przesączu po strąceniu osadu jodku srebra.

5.7. WYZNACZANIE ILOCZYNU ROZPUSZCZALNOŚCI WODOROTLENKU MAGNEZU

Odczynniki i przybory laboratoryjne:

MgO,

dwie zlewki (150 i 25 cm³),

pręcik, pehametr.

Do zlewki o pojemności 150 cm³ wsypać około 0,5 g MgO a następnie uzupełnić wodą destylowaną do objętości około 100 cm³ i pozostawić pod przykryciem na kilka dni. Po otrzymaniu nasyconego roztworu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zdekantować go ostrożnie (porcjami) z nad osadu do zlewki na 25 cm, a następnie zmierzyć jego pH oraz temperaturę. Pomiar pH powtórzyć dwukrotnie, pobierając nowe porcje nasyconego roztworu w odstępach czasu co najmniej 1,5 - 2 godz.

Opracowanie wyników

1. Wyniki zestawić w tabeli

Nr pomiaru	Temp. [K]	<i>pH</i>	<i>pOH</i>	[OH ⁻]	$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$	
					Eksp.	Tabl.
1.						
2.						
3.						
						$L_{\text{śred.}}$

2. Przedstawić sposób obliczenia wartości iloczynu rozpuszczalności oraz przeprowadź dyskusję błędów popełnionych w czasie wykonywania pomiarów.

5.8. WYZNACZANIE ILOCZYNU ROZPUSZCZALNOŚCI WODOROTLENKU WAPNIA

Odczynniki i przybory laboratoryjne:

CaO,

dwie zlewki (150 i 25 cm³),

pręcik, pehametr.

Do zlewki o pojemności 150 cm³ wsypać około 0,5 g CaO a następnie uzupełnić wodą destylowaną do objętości około 100 cm³ i pozostawić pod przykryciem na kilka dni. Po otrzymaniu nasyconego roztworu Ca(OH)₂ zdekantować go ostrożnie (porcjami) z nad osadu do zlewki na 25 cm³, a następnie zmierzyć jego pH oraz temperaturę. Pomiar pH powtórzyć dwukrotnie, pobierając nowe porcje nasyconego roztworu w odstępach czasu co najmniej 1,5 - 2 godz.

Opracowanie wyników

1. Wyniki zestawić w tabeli

Nr pomiaru	Temp. [K]	<i>pH</i>	<i>pOH</i>	[OH ⁻]	<i>L</i> _{Ca(OH)₂}	
					Eksp.	Tabl.
1.						
2.						
3.						
						<i>L</i> _{śred.}

2. Przedstawić sposób obliczenia wartości iloczynu rozpuszczalności oraz przeprowadź dyskusję błędów popełnionych w czasie wykonywania pomiarów.