

Занятие 17. Гетерогенные равновесия в системе осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита. Осадительное титрование.

Контрольные вопросы.

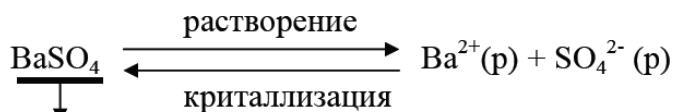
- 1 *Способы выражения растворимости малорастворимых электролитов. Произведение растворимости (произведение активности) малорастворимого электролита.*
- 2 *Условие образования осадков малорастворимых электролитов.*
- 3 *Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых электролитов (влияние добавок электролитов с одноименным ионом, влияние добавок постороннего (индеферентного) электролита).*
- 4 *Сущность осадительного титрования.*
- 5 *Требования, предъявляемые к реакциям, лежащим в основе осадительного титрования.*
- 6 *Метод Мора. Сущность метода. Основные тиранты метода. Методы приготовления и стандартизации тирантов.*
- 7 *Метод Фольгарда. Сущность, индикаторы. Основные тиранты метода. Методы приготовления и стандартизации тирантов.*
- 8 *Метод Фаянса. Индикаторы осадительного титрования*

В основе растворения вещества в растворителе лежат межмолекулярные взаимодействия между ними с образованием сольватов, т.е. ассоциатов из молекул вещества и растворителя. Чем сильнее эти межмолекулярные взаимодействия, тем вещество лиофильнее и тем лучше оно растворяется в данном растворителе.

По растворимости в растворителе различают вещества с неограниченной растворимостью, которые смешиваются с растворителем в любых соотношениях, образуя истинные растворы, и вещества с ограниченной растворимостью в данном растворителе. В растворах веществ с ограниченной растворимостью при данных условиях существует определенная область значений их концентраций, в которой они существуют как единая гомогенная система, истинный раствор. При других условиях (концентрация, температура, давление) данная система может стать гетерогенной, т.е. содержащей границу раздела фаз между растворителем и растворенным веществом.

При контакте малорастворимого сильного электролита с растворителем очень незначительная его часть полностью диссоциирует на ионы. В возникающей системе, состоящей из водного раствора малорастворимого сильного электролита и его осадка, устанавливается гетерогенное равновесие между ионами данного электролита в водной фазе и его кристаллами.

Рассмотрим гетерогенное равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли BaSO_4 и его насыщенным водным раствором, содержащим ионы $\text{Ba}^{2+}(p)$ и $\text{SO}_4^{2-}(p)$:

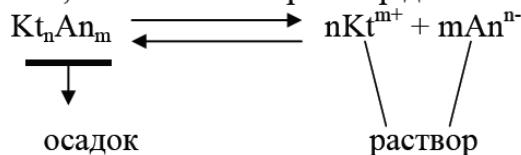


Полученный раствор с осадком представляет собой равновесную гетерогенную систему. Применим к этой системе закон действующих масс, имея в виду, что концентрация твердого вещества постоянна и учитывается величиной константы скорости растворения, тогда выражение для константы гетерогенного равновесия, называемой константой растворимости, для раствора данной соли запишется:

$$K_s = \text{ПР} = k_{\text{раств}} / k_{\text{кррист}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Полученное выражение показывает, что константа растворимости при постоянной температуре постоянна и определяется только произведением концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, которое также называется произведением растворимости и обозначается $K_{\text{пр}}$ или ПР.

В общем случае для малорастворимого электролита Kt_nAn_m константа растворимости K_s определяется стехеометрическим произведением концентраций ионов, посыпаемых в раствор данным электролитом:



$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m$$

Величина K_s характеризует растворимость электролита при данной температуре и зависит от природы малорастворимого электролита и растворителя. Значения констант растворимости приводятся в справочниках физико-химических величин.

Если в растворе малорастворимого сильного электролита стехеометрическое произведение концентраций ионов равно произведению растворимости малорастворимого электролита, то можно говорить об образовании насыщенного раствора данного электролита.

$$[\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m = K_s$$

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, в которой скорость растворения вещества равна скорости его выделения из раствора:

Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Количественно растворимость веществ выражается или молярной концентрацией их насыщенных растворов (моль /л), или в граммах растворенного вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе.

В результате изменения условий в гетерогенной системе происходит смещение ионных гетерогенных равновесий, в соответствии с принципом Ле Шателье, в направлении наиболее полного связывания ионов. Изменение концентрации ионов, или температуры, в растворе малорастворимого электролита приводит к

значительному изменению его растворимости, при этом константа гетерогенного равновесия – константа растворимости – остается постоянной. В результате этого в гетерогенной системе может происходить образование или, наоборот, растворение осадка.

Образование осадка.

Осадок малорастворимого сильного электролита образуется, если стехеометрическое произведение концентраций его ионов в растворе больше константы растворимости.

$$c^n (K_{tm}^+) \cdot c^m (A{n}^{n-}) > K_s$$

Такой раствор называется пересыщенным, т. е. это термодинамически неустойчивая псевдоравновесная система, в которой концентрация вещества больше, чем в насыщенном растворе.

Пересыщенные растворы обычно получают из насыщенных растворов, изменения какие-либо условия: температуру, давление или концентрацию растворенных веществ. Если растворимость вещества растет с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо осторожно охладить его насыщенный раствор. Если растворимость вещества уменьшается с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо нагреть его насыщенный раствор.

Выпадение осадка продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. В некоторых случаях кристаллизация малорастворимого электролита, ограничивается только выпадением микрокристаллов, которые стабилизируются, и при этом образуется лиофобный коллоидный ультрамикрогетерогенный раствор.

Влияние одноименного иона. Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименный ион. Если к ненасыщенному раствору $BaSO_4$ прибавлять понемногу раствор сульфата натрия Na_2SO_4 , то ионное произведение, бывшее сначала меньше ПР $BaSO_4$, постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка $BaSO_4$. Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей даже с довольно большой растворимостью.

Растворение осадка.

Осадок малорастворимого сильного электролита растворяется, если в растворе над осадком этого малорастворимого электролита создать условия, при которых стехеометрическое произведение концентраций ионов станет меньше его произведения растворимости, т.е. ненасыщенный раствор

$$c^n (K_{tm}^+) \cdot c^m (A{n}^{n-}) < K_s$$

Ненасыщенным раствором называется термодинамически устойчивая неравновесная система, в которой концентрация вещества меньше, чем в насыщенном растворе. В таких растворах можно растворить при тех же условиях дополнительное количество растворяемого вещества.

Создать условия для растворения осадка малорастворимого электролита можно за счет химического связывания хотя бы одного из его ионов в растворе, которое будет более полным, чем в осадке.

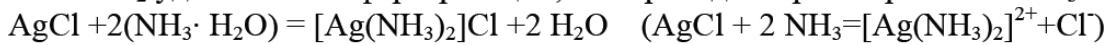
Рассмотрим типичные случаи растворения осадка:



Растворение Mg(OH)_2 в кислоте происходит из-за более прочного связывания ионов OH^- в молекуле H_2O , чем они связаны в осадке Mg(OH)_2 .



При добавлении кислоты ионы CO_3^{2-} , посыпаемые в раствор осадком CaCO_3 , образуют слабую и неустойчивую кислоту H_2CO_3 , которая разлагается, и при этом CO_2 удаляется из сферы реакции, что приводит к растворению CaCO_3 .



Осадок AgCl растворяется в водном растворе аммиака, так как, взаимодействуя с аммиаком, образует водорастворимый комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, устойчивый при избытке аммиака в растворе.

Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав осадка:



Таким образом, химические реакции, лежащие в основе растворения осадков, могут быть кислотно-основными, комплексообразования и окисительно-восстановительными. Растворение осадка является результатом конкуренции между гетерогенным равновесием, имеющим физико-химический характер, и химическими равновесиями, в основе которых лежат указанные реакции. Конкуренцию выигрывает то равновесие, которое приводит к более полному связыванию хотя бы одного из общих ионов, участвующих в равновесиях. Количественные расчеты, связанные с положением тех или иных равновесий, производят, используя величину констант соответствующих равновесий и концентраций ионов в растворе, участвующих в этих равновесиях.

Солевой эффект. Соли, не имеющие одноименного иона, также влияют на растворимость труднорастворимого электролита, причем растворимость последнего, в данном случае, повышается. Так, растворимость PbSO_4 повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость AgCl повышается в присутствии сульфатов натрия или калия. Описанное явление называется солевым эффектом. Его физическая причина в том, что большое количество посторонних ионов, находящихся в растворе, мешает ионам труднорастворимого электролита сталкиваться друг с другом и с поверхностью осадка, что ускоряет процесс его растворения. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется высаливанием.

Гетерогенные равновесия в живых организмах.

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также различного вида камней при почечной и желчнокаменной болезнях.

Особенности образования костной ткани. В клетках костной ткани остеобластах, интенсивно омываемых кровью, происходит минерализация – конечный этап образования костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксиfosфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

($K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$), часто называемый гидрокиаппатитом. Образование костной ткани можно отобразить общим уравнением:



Щелочность среды и повышенная концентрация фосфат – ионов, возникающая в остеобластах вследствие гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты и углеводов при участии щелочной фосфотазы, способствуют образованию гидроксиаппатита кальция. Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого коллагеном процесса кристаллизации гидроксиаппатита из ионов кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов, называемых также кислыми мукополисахаридами.

Наряду с кристаллическим гидроксиаппатитом в поверхностных слоях кости образуется некоторое количество аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, более растворимой соли ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$), которая постепенно превращается в гидроксиаппатит. Поэтому с возрастом содержание аморфного фосфата кальция в костной ткани уменьшается. Считают, что аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме.

Клетки костной ткани вследствие локальных изменений pH среды, концентрации ионов кальция и фосфатов, активности ферментов щелочной фосфатазы и пирофосфатазы, а также комплексообразующих свойств среды, содержащей лактаты, цитраты и белки, могут легко ускорять процессы либо минерализации, протекающей в остеобластах, либо деминерализации, осуществляющейся в остеокластах. Растворение костной ткани, прежде всего за счет аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, происходит в области каймы остеокластов, чему способствует локальное повышение кислотности. При небольшом повышении содержания протонов кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



А при большей кислотности среды происходит ее полный распад:



Эти процессы могут легко протекать с зубами. В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пищевиноградная, молочная, янтарная, - которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Особенности процесса камнеобразования. В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать разные малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не только образование малорастворимых

соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче ($\text{pH} > 7$) могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и в щелочной моче. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Основным принципом лечения почечнокаменной болезни является растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями: этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой и ее солями. Больным с уротипами камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она ощелачивает мочу, что препятствует росту уротипных камней. С целью их растворения назначают цитраты калия и натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б. В начальной стадии болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль, так как препятствуют слипанию ультрамикрокристаллов будущих камней.

Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Сущность методов осадительного титрования заключается в количественном переводе определяемого вещества в осадок. О количестве вещества судят по затраченному объему титранта. Конец титрования определяют визуально, с помощью различных индикаторов или потенциометрически. Реакции осаждения относятся к обратимым ионо-обменным процессам и заканчиваются установлением гетерогенного равновесия: ионы в растворе - в осадке - малорастворимое вещество.



Данное равновесное состояние может быть описано константой равновесия, называемой произведением растворимости:

$$\Pi R = [A]^a \cdot [B]^b.$$

В присутствии посторонних электролитов на произведение растворимости влияет ионная сила раствора:

$$\Pi R = \alpha_A^a \cdot \alpha_B^b = \Pi R_c f_A^a f_B^b$$

где α - активная концентрация
f - коэффициент активности

Требования к реакциям:

- 1 Реакции должны протекать быстро, с количественным осаждением осадка, произведение растворимости (ПР) которого соответствует 99,9%, т.е. ПР $\approx 10^{-8} - 10^{-10}$.
- 2 Необходимо четкое фиксирование точки эквивалентности.
- 3 Показатели титрования не должны искажаться явлениями адсорбции на осадке посторонними примесями.
- 4 Необходимо создание оптимального значения pH среды.
- 5 Для уменьшения адсорбции необходимо медленное титрование и энергичное перемешивание.

Задачи:

1. Навеска KCl (х.ч.) 0,1560 г растворена и оттитрована раствором AgNO₃ объемом 41,20 мл. Определить а) концентрацию раствора AgNO₃; б) T_{AgNO3}.
Ответ: 0,05078 н
2. Для анализа образца физиологического раствора 100,0 мл его разбавили в колбе объемом 500 мл. На титрование 5,00 мл полученного раствора расходуется 7,7 мл раствора AgNO₃, N = 0,02 . Сколько граммов NaCl в 1 л раствора?
Ответ: 9,09 г.
3. Для анализа хлорида калия на степень чистоты 6,0360 г его растворили в мерной колбе объемом 500 мл. К 25 мл полученного раствора прибавлено 50,00 мл 0,0847 н раствора AgNO₃ . На титрование избытка нитрата серебра расходуется 20,68 мл 0,01165 н раствора тиоцианата аммония . Вычислить процентное содержание хлорида калия в образце пробы. Ответ: 98,32%
4. На титрование 20,00 мл 0,05 н раствора NaCl израсходовали 19,4 мл раствора AgNO₃. Определить нормальность и титр раствора AgNO₃
5. Навеску 0,8118 г смеси NaCl и NaNO₃ растворили в мерной колбе емкостью 200 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,35 мл раствора AgNO₃ (T_{AgNO3/KCl} = 0,003442). Вычислить процентное содержание NaCl в смеси. Ответ: 60,53%
6. Навеску 2,4080 г технического NaCl растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 20,35 мл 0,1 н раствора AgNO₃ (K = 0,9860). Вычислить процентное содержание хлора в исходной соли. Ответ: 59,8%
7. Навеску 1,7450 г серебряного сплава растворили в HNO₃ и раствор разбавили водой до объема 200 мл. На титрование 10,00 мл раствора потребовалось 1,75 мл 0,05 н раствора NH₄SCN (K = 0,9344). Вычислить процентное содержание Ag в сплаве. Ответ: 67,88%
8. Навеску 0,3838 г технического KBr растворили и оттитровали 23,80 мл раствора AgNO₃ (T_{AgNO3/Cl} = 0,003546). Вычислить процентное содержание KBr в образце. Ответ: 93,25%
9. На титрование раствора, полученного из 0,2112 г серебряного сплава, израсходовали 32,40 мл 0,05 н раствора KSCN (K = 1,0200). Вычислить процентное содержание Ag в сплаве.
Ответ: 84,01%
10. К 25 мл раствора NaCl прибавили 50,00 мл 0,1100 н AgNO₃, разбавили водой до 100,0 мл , отобрали 50 мл и оттитровали их 5,23 мл 0,09800 н KSCN. Сколько граммов NaCl содержалось в первоначальном растворе? Ответ: 0,2615 г
11. Сколько граммов BaCl₂ содержится в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл этого раствора 40,00 мл 0,1020 н раствора AgNO₃ на обратное титрование избытка AgNO₃ израсходовано 15,00 мл 0,09800 н NH₄SCN? Ответ: 2,717 г
12. Понизится или повысится растворимость AgBr при добавле ОС в раствор: а) 0,1 M KBr;
б) 0,1 M KNO₃?

13. Однакова ли растворимость MgF_2 и $BaCO_3$, если известно, что их произведения растворимости близки между собой?
14. Почему $CaCO_3$ легко растворяется в разбавленной уксусной кислоте, а CaC_2O_4 не растворяется в ней, хотя ПР обеих солей близки?
15. На основании произведения растворимости рассчитать, сколько граммов $BaCrO_4$ содержится в 500 см^3 насыщенного раствора этой соли.
16. Вычислить растворимость $Mg(OH)_2$ в г/дм^3 , если ПР $Mg(OH)_2 = 6 \cdot 10^{-10}$.
17. Вычислить растворимость CaC_2O_4 в растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ с молярной концентрацией $0,01M$.
18. Во сколько раз «солевой эффект» $0,01 M$ раствора KNO_3 повысит растворимость $AgCNS$?
19. Растворимость $CaCO_3$ равна $0,0062 \text{ г/дм}^3$. Рассчитать ПР.
20. В 2 дм^3 насыщенного раствора содержится $0,124 \text{ г } CaCO_3$. Рассчитать ПР.
21. Растворимость Ag_3PO_4 равна $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$. Рассчитать ПР.

Лабораторная работа

Работа 1. Определение концентрации раствора нитрата серебра.

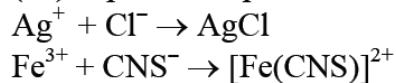
В бюретку наливают раствор нитрата серебра. Пипеткой набирают 3 мл 0,02н раствора хлорида калия и переносят в колбу для титрования, туда же добавляют 1-2 капли 3%-ного раствора хромата калия (индикатор) и титруют раствором нитрата серебра до перехода желтой окраски смеси в красноватую. Титрование проводят не менее трех раз. Данные титрования записывают в таблицу.

V_{KCl}	N_{KCl}	V_{AgNO_3}	N_{AgNO_3}	T_{AgNO_3}

Рассчитывают концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

Работа 2: Определение концентрации рабочего раствора тиоцианата аммония, приготовленного в работе 3 (метод Фольгарда).

Раствор тиоцианата аммония наливают в бюретку. В колбу для титрования пипеткой Мора вместимостью 5 мл вносят 5 мл титрованного 0,02н раствора $AgNO_3$, 2 капли 2н раствора HNO_3 (для предотвращения гидролиза индикатора), 5 капель насыщенного раствора индикатора - железоаммонийных квасцов $NH_4[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ и титруют раствором тиоцианата аммония. Вблизи точки эквивалентности цвет раствора становится оранжево-красным, а в эквивалентной точке кирпично-красным, вследствие образования тиоцианата железа(III). При этом протекают следующие реакции:



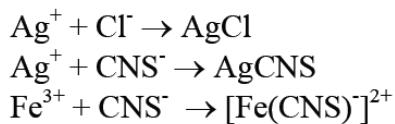
Титрование провести трижды, результаты анализа записать в таблицу:

V _{AgNO₃}	N _{AgNO₃}	V _{NH₄CNS}	N _{NH₄CNS}	T _{NH₄CNS}

Рассчитать точную концентрацию и титр тиоцианата аммония - NH₄CNS.

Работа 3: Определение хлорида натрия в исследуемом растворе методом Фольгарда.

Хлориды по Фольгарду определяют обратным титрованием. Раствор задачи помещают в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки водой. В бюретку наливают титрованный раствор тиоцианата аммония. В колбу для титрования пипеткой вносят 5 мл исследуемого раствора хлорида натрия и сюда же добавляют из бюретки 10 мл нитрата серебра (титрованного) и 1 мл 2н азотной кислоты. Смесь взбалтывают, затем дают ей отстояться. К смеси добавляют 5 капель индикатора - раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором тиоцианата аммония до появления устойчивой розовой окраски. Реакции, которые протекают в данном случае, следующие:



Данные анализа поместить в таблицу:

V _{NaCl}	N _{AgNO₃}	V _{NH₄CNS}	N _{AgNO₃}	N _{NH₄CNS}	N _{NaCl}	T _{NaCl}	m _{NaCl}

Расчеты нормальности, титра и массы хлорида натрия проводить по данным трех титрований по следующей схеме:

Определить объем нитрата серебра, прореагировавшего с NH₄CNS с помощью закона объемных эквивалентов (V₁)

Вычислить объем нитрата серебра, пошедшего на реакцию с хлоридом натрия, вычтя полученный объем нитрата серебра из объема, взятого до титрования

$$V_2 = V - V_1$$

Рассчитать концентрацию хлорида натрия в растворе по закону эквивалентов, используя объем нитрата серебра

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{V_2 \cdot N_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}$$

Рассчитать навеску хлорида натрия в 100 мл по формуле:

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{\varTheta_{\text{NaCl}} \cdot N \cdot 200}{1000}$$

Работа 4. Определение йодидов в микстуре методом Фаянса с присутствием адсорбционного индикатора эозина.

Данный метод основан на избирательной адсорбции осадками ионов и раствора. При реакции ионов серебра с йодидами образуется осадок AgI , на котором адсорбируются ионы из раствора. В начале титрования, т.е. до точки эквивалентности в растворе в избытке имеются ионы йода, которые адсорбируясь (согласно правилу Панета-Фаянса) заряжают осадок отрицательно $[m_{\text{Ag}^+} \text{N}_\text{I}^-]$ и ионы индикатора Ind^- не могут адсорбироваться. При достижении точки эквивалентности все ионы йода связаны и появляются в избытке ионы AgI , образуя положительные частицы $[m_{\text{AgI}} n_{\text{Ag}^+}]$, способные адсорбировать отрицательные ионы индикатора $\text{Ind}^- [m_{\text{AgI}} n_{\text{Ag}^+} \text{Ind}^-]$, при этом происходит изменение окраски осадка в розовый цвет.

Ход определения: В колбу для титрования поместить 5 мл исследуемой микстуры, добавить 1-2 мл 0,1н раствора уксусной кислоты и 5 капель 0,1% раствора индикатора - эозина и титровать 0,02н раствором нитрата серебра до перехода окраски раствора в розовую. В щелочной среде реакцию проводить нельзя, т.к. образуется осадок AgOH .

Данные анализа поместить в таблицу:

$V_{\text{иодидов}}$	V_{AgNO_3}	N_{AgNO_3}	$N_{\text{иодидов}}$	$T_{\text{иодидов}}$	$m_{\text{иодидов}}$

Рассчитать точную концентрацию, титр и массу содержащихся иодидов в микстуре.

