

Лабораторная работа

Техника безопасности. Получение осадков малорастворимых электролитов и их поведение в водных растворах

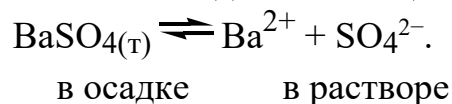
Цель работы:

Изучение поведения малорастворимых соединений в растворах и влияние комплексообразования на их растворимость.

Теоретические положения

подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Гетерогенная система, в которой в состоянии равновесия находится осадок и насыщенный раствор электролита при постоянной температуре, характеризуется величиной, которая называется *произведением растворимости* (ПР).

В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается динамическое гетерогенное равновесие: осадок – насыщенный раствор. Например:



Произведение растворимости равно произведению концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Если молекула электролита при диссоциации образует два или несколько одинаковых ионов, то в выражении для ПР концентрации этих ионов должны быть возведены в соответствующие степени, например:

$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Концентрация каждого иона в насыщенном растворе электролита может быть изменена, но при этом изменяется и концентрация другого иона так, что произведение концентраций (ПК) сохраняет прежнюю величину. Поэтому, если в насыщенный раствор электролита ввести некоторое количество одного из ионов, входящих в состав электролита, то концентрация другого иона должна уменьшиться и часть растворенного электролита выпадет в осадок, то есть растворимость электролита понижается от введения в раствор одноименных ионов.

Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.

Напротив, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов, произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР, раствор станет ненасыщенным, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Следовательно, растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР.

Зная ПК и сравнив его с ПР, можно установить, растворится или выпадет осадок при данной температуре:

1. Если $ПК = ПР$, $\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия (раствор насыщенный).

2. Если $ПК < ПР$, $\Delta G < 0$ – самопроизвольно протекает процесс растворения осадка.

3. Если $ПК > ПР$, $\Delta G > 0$ – возможен только обратный процесс – выпадение осадка.

Исходя из значений ПР, можно вычислить растворимость малорастворимых электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты.

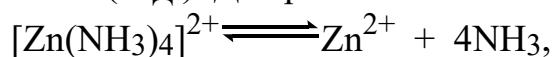
Причинами растворения осадков малорастворимых веществ могут быть:

- образование менее растворимых веществ,
- образование малодиссоциирующих веществ,
- образование прочных комплексных соединений.

Например, белый осадок карбоната бария, нерастворимый в воде, хорошо растворяется во всех кислотах, кроме серной, с выделением углекислого газа. При действии серной кислоты карбонат бария переходит в сульфат бария, менее растворимое соединение: $ПР (BaCO_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$, $ПР (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

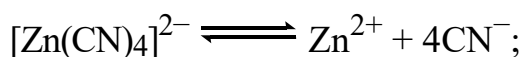
Комплексные соединения в большинстве случаев являются электролитами и в водных растворах подвергаются диссоциации.

Диссоциация комплексных подчиняется закону действия масс. Количественно охарактеризовать этот процесс можно с помощью константы диссоциации комплексного иона (K_D). Для равновесия:



$$K_D = [Zn^{2+}] [NH_3]^4 / [[Zn(NH_3)_4]^{2+}] = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Величина константы диссоциации характеризует прочность комплексного иона, поэтому ее иначе называют константой нестойкости (K_H) комплексного иона. Чем более устойчив комплексный ион, тем меньшее значение имеет K_H . Сравним константу нестойкости $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ с константой нестойкости $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Диссоциация $[Zn(CN)_4]^{2-}$ протекает по схеме:



$$K_{\text{H}} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{CN}^{-}]^4 / [[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-17}.$$

Из сопоставления констант нестойкости обоих комплексных ионов видно, что цианидный комплекс более прочный к диссоциации внутренней сферы, чем аммиачный.

Величину, обратную константе нестойкости, называют константой устойчивости: $\beta = 1/K_{\text{H}}$.

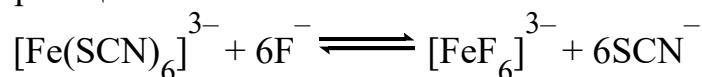
Константа устойчивости — это мера прочности комплексного иона. Если ее значения велики, комплексы являются прочными, если малы — неустойчивыми. Особенной прочностью отличаются хелатные соединения. По сравнению с комплексами тех же металлов с похожими по свойствам монодентатными лигандами, хелаты имеют более низкие значения констант нестойкости:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, K_{\text{H}} = 2,14 \cdot 10^{-13}, \text{ а}$$

$$[\text{Cu}(\text{En})_2], K_{\text{H}} = 2,52 \cdot 10^{-20},$$

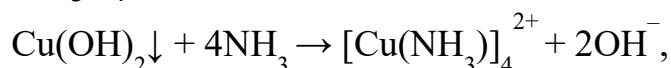
где En — этилендиамин.

Основные реакции, в которые вступают комплексные соединения, определяются устойчивостью образующихся в этих реакциях соединений. Например, равновесие реакции:

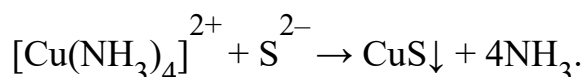


смещается в сторону образования более устойчивой комплексной частицы $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($\beta[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} = 1,7 \cdot 10^3$, $\beta[\text{FeF}_6]^{3-} = 1,26 \cdot 10^{16}$).

Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в аммиаке вследствие высокой устойчивости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



который в свою очередь может быть разрушен при добавлении в раствор аниона, образующего с ионом комплексообразователем соединение с очень малой величиной ПР. Например, при введении в раствор аммиачного комплекса меди (II) сульфид-ионов (S^{2-}) выпадает черный осадок сульфида меди — CuS , так как $\text{ПР}(\text{CuS}) = 4 \cdot 10^{-38}$:



Примеры решения задач

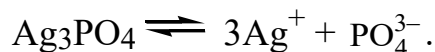
Пример 1. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита.

Растворимость Ag_3PO_4 в воде при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,0065\text{ г/л}$. Рассчитайте значение произведения растворимости.

Решение. $M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 418,58\text{ г/моль}$. Растворимость Ag_3PO_4 равна:

$$c_p = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{418,58} = 1,6 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л.}$$

Диссоциация фосфата серебра протекает по схеме:



При диссоциации 1 моль образуется 3 моль ионов серебра и 1 моль фосфат-ионов, поэтому концентрация ионов

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,6 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л}; [\text{Ag}^+] = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости Ag_3PO_4 равно:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Пример 2. Определение условий выпадения осадка.

Произведение растворимости MgS при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок сульфида магния при смешивании равных объемов $0,004\text{ н. Mg(NO}_3)_2$ и $0,0006\text{ н. Na}_2\text{S}$? Степени диссоциации всех электролитов принять равными единице.

Решение. При смешивании исходных растворов объем смеси стал в 2 раза больше каждого из взятых растворов, а концентрация солей уменьшилась вдвое, то есть $c_{\text{н}}(\text{Mg(NO}_3)_2) = 0,002\text{ н.}$; $c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003\text{ н.}$ Переведем нормальную концентрацию в молярную:

$$c_{\text{м}}(\text{Mg(NO}_3)_2) = 0,002 / 2 = 0,001\text{ М}; c_{\text{м}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003 / 2 = 0,00015\text{ М.}$$

Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}; [\text{S}^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} :

$$\text{ПК}(\text{MgS}) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку $\text{ПК}(\text{MgS}) > \text{ПР}(\text{MgS})$, то осадок MgS образуется.

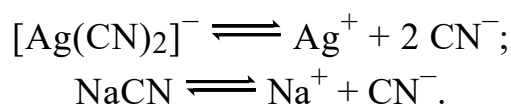
Пример 3. Вычислите концентрации ионов в растворе комплексной соли по константе нестойкости комплексного иона.

Константа нестойкости $K_H[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,05 М NaCN в 1 л раствора. Степень диссоциации $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ принять равной 1.

Решение.

$$K_H[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}^2}{c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}} = 1 \cdot 10^{-21},$$

так как



Избыточное количество ионов CN^- сильно смещает равновесие диссоциации комплексного иона влево, поэтому концентрацией ионов CN^- , получающихся в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать $c_{\text{CN}^-} = 0,05$ моль/л.

Комплексная соль диссоциирует: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightleftharpoons \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Концентрация комплексного иона:

$$c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Зная значение K_H и концентрации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$1 \cdot 10^{-21} = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2}{10^{-2}}; \quad 10^{-23} = c_{\text{Ag}^+} \cdot 25 \cdot 10^{-4};$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 0,4 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Определение возможности разрушения комплексного иона при добавлении электролита по значению K_H комплексного иона и PP малорастворимого соединения.

Произойдет ли образование осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при сливании равных объемов 1,0 М растворов KOH и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, содержащего избыток 0,5 моль аммиака: K_H

$= 9,33 \cdot 10^{-13}$, $PP(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 5,6 \cdot 10^{-20}$; степень диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и KOH принять равной 1.

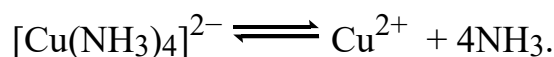
Решение. При сливании равных объемов растворов концентрация каждого из компонентов уменьшится в 2 раза, то есть станет равной:

$$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2) = 0,5 \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0,25 \text{ моль/л.}$$

В присутствии избытка аммиака равновесие диссоциации иона сильно смещено влево:

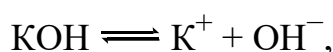


Поэтому концентрацией аммиака, получающегося при диссоциации этого иона, можно пренебречь, а концентрацию аммиака в растворе можно считать равной 0,25 моль/л. Отсюда

$$K_H = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (0,25)^4}{0,5} = 9,33 \cdot 10^{-12},$$

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{0,25^4} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Так как раствор гидроксида калия – сильный электролит



то $c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) = 0,5$ моль/л. Тогда

$$c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 = 1,17 \cdot 10^{-10} (0,5)^2 = 2,9 \cdot 10^{-11}.$$

Следовательно:

$$c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 > PP(\text{Cu}(\text{OH})_2),$$

осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется.

Оборудование и реактивы

Оборудование: штатив с набором химических пробирок, пипетки.

Реактивы: растворы солей сульфата меди(2), сульфата цинка, сульфата кадмия, растворы щелочи и гидроксида аммония, серной кислоты.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств

Получите гидроксид меди (II) в двух пробирках взаимодействием 5 капель раствора сульфата меди и 5 капель гидроксида калия, отметьте наблюдаемые эффекты. В одну пробирку прибавьте дополнительно 5-6 капель 1,4 М раствора гидроксида калия, в другую – такой же объем 1 М раствора серной кислоты. В каком случае осадок гидроксида меди (II) растворился?

Напишите уравнения реакций и сделайте вывод о химических свойствах гидроксида меди (II).

Опыт 2. Комплексные соединения меди

В пробирку с 2-3 каплями раствора сульфата меди прибавьте 2 капли раствора гидроксида аммония (1:2). Наблюдайте выпадение основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Напишите уравнения реакции её образования.

Продолжайте прибавление раствора гидроксида аммония (10 капель)

до полного растворения основной соли.

Напишите уравнения реакции, учитывая, что в избытке раствора аммиака образуется одновременно комплексное основание и комплексная соль меди (II), содержащие медно-аммиачный комплексный ион с координационным числом 4.

Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора, содержащего комплексные соединения меди.

Опыт 3. Получение гидроксидов цинка и кадмия и исследование их свойств

а) В две пробирки налейте по 10 капель 0,1 М раствора соли цинка ZnSO_4 и добавьте в каждую пробирку по 2-4 капли гидроксида калия. Отметьте характер образующихся осадков. Проверьте, растворяется ли полученный гидроксид цинка в H_2SO_4 и в избытке щелочи, добавив до 10 капель KOH .

б) В две пробирки налейте по 5 капель 0,01 М раствора соли кадмия CdSO_4 и добавьте в каждую пробирку по 5 капель гидроксида калия. Отметьте характер образующихся осадков. Проверьте, растворяется ли полученный гидроксид кадмия в H_2SO_4 и в избытке щелочи, добавив до 10 капель KOH .

Напишите уравнения всех возможных реакций. Объясните различие в свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

Опыт 4. Получение комплексных соединений цинка и кадмия

Внесите в одну пробирку 15 капель 0,1 М раствора соли цинка $ZnSO_4$, в другую - 5 капель 0,01 М раствора соли кадмия $CdSO_4$ и добавьте в каждую пробирку по 2 капли раствора гидроксида аммония (1:2). Какие вещества выпадают в осадок? Прибавьте в каждую пробирку по 5 капель раствора гидроксида аммония, наблюдая за полным растворением осадков в пробирках.

Учитывая, что для обоих ионов – комплексообразователей координационное число равно 4, напишите уравнения реакций получения комплексных соединений цинка и кадмия. Назовите полученные соединения.

Какой комплексный ион прочнее: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$?

Требования к оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы, цель;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткие теоретические сведения по теме «Определение концентрации кислорода, растворенного в воде»
- порядок и ход выполнения лабораторной работы;
- уравнения химических реакций, объяснение полученных результатов;
- выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называется произведением растворимости труднорастворимого электролита?
2. Какие соединения называются комплексными? Привести примеры.
3. Как происходит электролитическая диссоциация комплексного соединения?
4. Что называется константой нестойкости комплекса? Приведите примеры.
5. Написать уравнение электролитической диссоциации и выражение констант нестойкости полученных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $K_2[HgI_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$.
6. Написать уравнения реакций растворения в щелочах и в кислотах амфотерных гидроксидов $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, учитывая образование, соответственно, гидроксокомплексов и аквакомплексов.
7. По значениям $PP(ZnS)$ и $PP(CuS)$ рассчитайте концентрации ионов S^{2-} в насыщенных растворах этих солей. $PP(CuS) = 4 \cdot 10^{-38}$, $PP(ZnS) = 7,4 \cdot 10^{-27}$.
8. При какой концентрации сульфид-ионов начнется выпадение осадка сульфида серебра из 0,1 М раствора $[Ag(NH_3)_2]Cl$?

9. Образуется ли осадок PbI_2 , если смешать равные объемы растворов: 0,1 М KI и 0,1 М $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$? $PP(\text{PbS}) = 8,7 \cdot 10^{-9}$; $K_{\text{H}}[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} = 8,3 \cdot 10^{-13}$.

10. Произойдет ли образование осадка карбоната цинка, если к 0,005 М раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащему 0,05 моль NH_3 , прибавить равный объем 0,001 М раствора K_2CO_3 ? $PP(\text{ZnCO}_3) = 6 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{H}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,0 \cdot 10^{-11}$.

11. Будет ли выпадать осадок хлорида серебра при смешивании равных объемов 0,02 н. растворов хлорида калия и нитрата диамминсеребра? $PP(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,89 \cdot 10^{-8}$.