

Практика 7

Осадительное титрование

1. Правило произведения растворимости

Раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой, называется *насыщенным раствором*.

Равновесие малорастворимого соединения Me_nAn_m с его насыщенным раствором, в котором он диссоциирует нацело,



количественно может быть охарактеризовано константой равновесия

$$K^{\circ} = \frac{a_{Me}^n \cdot a_{An}^m}{a_{Me_nAn_m}}$$

Активность твердого соединения $a_{Me_nAn_m}$ постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_S^{\circ} = K^{\circ} \cdot a_{Me_nAn_m} = a_{Me}^n \cdot a_{An}^m$$

Полученная таким образом константа равновесия называется *термодинамическим произведением растворимости*, или *произведением активности*.

В насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение активностей ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе в степенях, равных его стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется *произведением активности*. Например:

$$K_S^{\circ}(BaSO_4) = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = [Ba^{2+}] \cdot \gamma_{Ba^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}$$

Для весьма малорастворимых соединений ($K_S^{\circ} < 10^{-7}$) концентрации ионов в его насыщенном растворе очень малы и межйонные силы практически не играют роли. Поэтому коэффициенты активности можно принять равными единице. В данном случае вместо активностей можно использовать равновесные концентрации ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе, а вместо произведения активностей (K_S°) – *произведение растворимости K_S* , или *концентрационное произведение растворимости*

$$K_S(Me_nAn_m) = [Me]^n [An]^m$$

Например:

$$K_S(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

Значения K_S° важнейших малорастворимых соединений приведены в справочниках. Для проведения приближенных расчетов нередко приравниваются $K_S = K_S^{\circ}$ и в расчетах используют табличные значения K_S° . Правило произведения растворимости позволяет глубже понять процессы в насыщенном, ненасыщенном и

пересыщенном растворе электролита. Раствор того или иного малорастворимого электролита становится насыщенным при данной температуре, когда произведение концентраций его ионов (ионное произведение) достигает величины K_S . Например, в насыщенном растворе сульфата бария ионное произведение равно произведению растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K(\text{BaSO}_4)$$

Концентрация растворенного вещества в ненасыщенном растворе ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < K_S^\circ(\text{BaSO}_4)$$

Наоборот, если ионное произведение превысит K_S малорастворимого электролита, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу. Для пересыщенного раствора BaSO_4

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_S^\circ(\text{BaSO}_4)$$

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно теоретически обосновать условия осаждения осадков, их растворимость и условия протекания других реакций в растворе.

Можно предвидеть, произойдет ли выпадение осадка при смешении растворов заданной концентрации.

Пример 1. Выпадет ли осадок BaSO_4 при смешении равных 50 мл 0,02 М BaCl_2 и 30 мл 0,05 М Na_2SO_4 ?

Решение:

После смешения концентрация каждого иона за счет разбавления уменьшится. Рассчитаем концентрацию ионов бария и сульфат-ионов:

$$C(\text{Ba}^{2+}) = 0,02 \cdot 50 / (50 + 30) = 0,0125 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,05 \cdot 30 / (30 + 50) = 0,0188 \text{ моль/л}$$

Произведение их концентраций

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,35 \cdot 10^{-4}$$

Это число намного превышает табличное значение $K_S^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$; поэтому при смешении растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 осадок BaSO_4 образуется.

Таким образом, осадок малорастворимого электролита образуется только тогда, когда произведение концентраций ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, превысит его произведение растворимости.

Растворимость (S) – это концентрация вещества в его насыщенном растворе. S выражается в молях растворенного вещества в 1л раствора (моль/л) или реже в граммах растворенного вещества в 100 мл раствора.

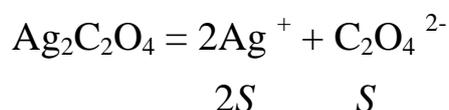
Произведение растворимости малорастворимого соединения Me_nAn_m связано с его растворимостью простым соотношением, которое получается из следующих соображений. Если в насыщенном растворе соединения $Me_n An_m$ растворимость составляет S моль/л, то концентрация ионов в насыщенном растворе будет равна

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s^0 Me_n An_m}{n^n m^m}}$$

Пример 2. Вычислить растворимость $Ag_2C_2O_4$.

Решение:

Можно вычислить растворимость следующим образом:



$$K_s(Ag_2C_2O_4) = 3,5 \cdot 10^{-11};$$

$$K_s(Ag_2C_2O_4) = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

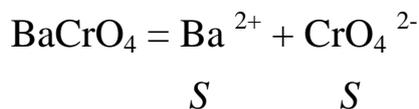
или, воспользовавшись формулой,

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{K_s}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Пример 3. Для насыщения 200 мл воды требуется 0.71 мг $BaCrO_4$. Вычислить произведение растворимости $BaCrO_4$.

Решение:

Можно вычислить растворимость следующим образом:



$$K_s(BaCrO_4) = S \cdot S$$

Рассчитаем концентрацию ионов бария и хромат ионов-ионов:

$$S = C = m / V M = 0,71 / 200 \cdot 253 = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

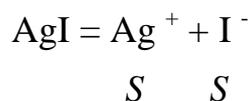
$$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1,96 \cdot 10^{-10}$$

Пример 4. Рассчитать массу ионов серебра в 100 мл насыщенного раствора AgI.

Решение:

$$m = C V M$$

Рассчитываем растворимость следующим образом:



$$K_s (\text{AgI}) = S \cdot S, \text{ откуда } S = \sqrt{K_s}$$

$$C = S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9 \cdot 10^{-9}$$

$$m = 9 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1 \cdot 235 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ г}$$

2. Влияние различных факторов на растворимость

2.1. Влияние сильных электролитов на растворимость

Растворимость малорастворимого соединения существенным образом зависит от присутствия в растворе сильных электролитов, не имеющих общего иона с осадком и имеющего общий ион.

Влияние сильного электролита, не имеющего общего иона с осадком, на его растворимость

Присутствие сильного электролита, не имеющего с осадком одноименного иона, увеличивает растворимость за счет снижения активности ионов в растворе. Это явление получило название *солевого эффекта*.

В данном случае вычисляют ионную силу раствора I и коэффициенты активности и учитывают при расчете растворимости:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

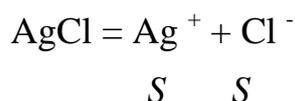
$$\lg \gamma_x = \frac{-0,5 \cdot z_x^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$K_s^\circ = S \cdot \gamma_a \cdot S \cdot \gamma_b$$

Пример 5. Вычислить растворимость AgCl в воде и в присутствии 0,05 М NH₄NO₃.

Решение:

Растворимость AgCl в воде равна



$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

В присутствии сильного электролита NH₄NO₃ (не имеющего общего иона с осадком) необходимо учитывать влияние на растворимость ионной силы раствора, создаваемую сильным электролитом М NH₄NO₃.

Концентрация $[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,05$ моль/л:

$$I = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$$

$$\lg \gamma_{\text{Ag}^+, \text{Cl}^-} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}} = -0,09$$

$$\gamma_{\text{Ag}^+, \text{Cl}^-} = 0,8$$

Из произведения активности для AgCl можно найти значение растворимости (S)

$$K_S^\circ(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \cdot \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} = S^2 \cdot \gamma^2;$$

$$S = \frac{\sqrt{K_S^\circ(\text{AgCl})}}{\gamma} = \frac{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}}}{0,8} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Из приведенных расчетов видно, что, действительно, растворимость AgCl в присутствии $0,05 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ возросла.

Влияние сильного электролита, имеющего общий ион с малорастворимым соединением, на его растворимость

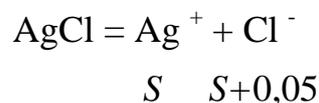
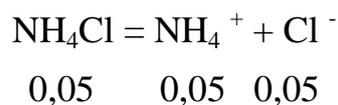
В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, растворимость осадка уменьшается вследствие увеличения концентрации одного из ионов малорастворимого соединения в растворе. В результате происходит дополнительное выпадение осадка, пока не наступит равновесие.

Солевой эффект в данном случае также имеет место, однако вклад эффекта подавления растворимости является доминирующим.

Пример 6. Вычислить растворимость AgCl в присутствии $0,05 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

Решение:

При расчете растворимости надо учитывать тот факт, что концентрация Cl^- - иона в растворе будет равна сумме концентрации ($S + 0,05$) за счет растворимости малорастворимого соединения ($[\text{Cl}^-] = S$) и за счет диссоциации сильного электролита $0,05 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($[\text{Cl}^-] = 0,05$ моль/л):



Произведение растворимости для AgCl

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot (S + 0,05) \approx S \cdot 0,05;$$

т. к. $S \ll 0,05$,

$$S = \frac{K_s(\text{AgCl})}{0,05} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,05} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Таким образом, приведенные расчеты показывают, что растворимость AgCl в присутствии NH_4Cl существенным образом понижается по сравнению с растворимостью в воде ($S_{\text{AgCl}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, см. предыдущий пример).

Растворимость осаждаемого соединения

Очевидно, что при прочих равных условиях всякое отделение будет тем более полным, чем менее растворимо то соединение, в виде которого осаждается данный ион.

Например, катионы Ba^{2+} можно осаждать из анализируемого раствора в виде сульфатов, хроматов, карбонатов и оксалатов. Произведения растворимости этих соединений равны:

$$K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}; \quad K_s(\text{BaCrO}_4) = 2,4 \cdot 10^{-10}; \quad K_s(\text{BaCO}_3) = 8,0 \cdot 10^{-9}; \\ K_s(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

При прочих равных условиях осаждение Ba^{2+} будет тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого осаждается данный ион. Из приведенных значений K_s можно сделать вывод, что наименее растворим BaSO_4 , поэтому наиболее полным будет осаждение в виде этого соединения.

Значение pH раствора

Значение pH раствора существенным образом может влиять на полноту осаждения. Особенно заметно это влияние при осаждении малорастворимых гидроксидов, а также солей слабых и сильных кислот.

Рассмотрим это влияние на примере осаждения малорастворимых гидроксидов. Здесь осадителем является OH^- - ион. От концентрации $[\text{OH}^-]$ зависит, выпадет ли осадок гидроксида и будет ли его осаждение практически полным. При осаждении гидроксида очень важно знать pH начала осаждения ($\text{pH}_{\text{н.о.}}$) и pH конца осаждения ($\text{pH}_{\text{к.о.}}$).

Пример 6. Рассчитать $\text{pH}_{\text{н.о.}}$ и $\text{pH}_{\text{к.о.}}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0,01 М раствора Mg^{2+} .

Решение:

Из величины $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$ легко рассчитать концентрацию $[\text{OH}^-]$ - иона, при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{н.о.}} = \sqrt{\frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg 2,5 \cdot 10^{-4} = 3,6 \\ \text{pH}_{\text{н.о.}} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 3,6 = 10,4 \end{aligned}$$

Для расчета pH конца осаждения исходят из того факта, что осаждение считается полным тогда, когда концентрация осаждаемого иона (в данном случае Mg^{2+}) понизится до $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л.

Следовательно, концентрация $[\text{OH}^-]$ в конце осаждения равна

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]_{\text{к.о.}} &= \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}; \\ \text{pH}_{\text{к.о.}} &= 14 + \lg 2,5 \cdot 10^{-2} = 12,4. \end{aligned}$$

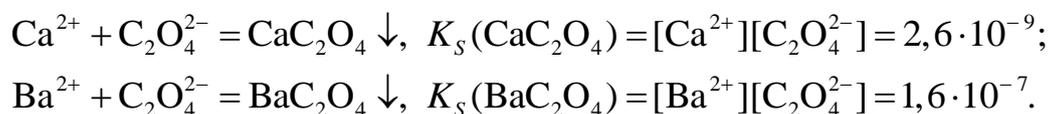
Если $\text{pH} > 12,4$, то осаждение Mg^{2+} будет еще более полным, а при $\text{pH} < 12,4$ осаждение будет неполным, при $\text{pH} < 10,4$ Mg^{2+} не будет осаждаться совсем.

3. Превращение одних малорастворимых соединений в другие

Пример 7.

Нередко прибавляемый реагент образует малорастворимое соединение не с одним, а с двумя или несколькими ионами, находящимися в растворе. Используя правило произведения растворимости, можно понять, как происходит осаждение ионов в подобных случаях.

Например, в растворе одновременно присутствуют катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} , их концентрации равны 10^{-1} моль/л. При постепенном прибавлении к этой смеси раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ возможно течение двух реакций:



Первым выпадает в осадок то соединение, для которого раньше будет достигнута (и превышена) величина произведения растворимости.

Исходя из значений K_s , можно вычислить, какие концентрации иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ необходимы для начала осаждения оксалата кальция и бария:

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} &= \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}; \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4} &= \frac{K_s(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Из приведенных расчетов видно, что для осаждения оксалата кальция требуется значительно меньшая концентрация оксалат-иона ($2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л), чем для оксалата бария ($1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Следовательно, из смеси будет первым осаждаться оксалат кальция, для которого произведение растворимости достигается раньше.

Таким образом, осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности, в какой достигаются произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива.

Пример 8.

В аналитической химии часто приходится иметь дело с реакциями, в которых одно малорастворимое соединение переводят в другое, еще менее растворимое в данных условиях.

Например, осадок SrSO_4 ($K_S = 3,2 \cdot 10^{-7}$) легко превращается в SrCO_3 ($K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$) при действии избытка раствора Na_2CO_3 на осадок SrSO_4 .

Это имеет большое практическое значение, т. к. SrSO_4 не растворяется в кислотах, а SrCO_3 – растворим. Поэтому, чтобы перевести SrSO_4 в раствор, его сначала превращают в карбонат, а затем растворяют в кислотах.

Если сопоставить произведения растворимости BaSO_4 ($K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$) и BaCO_3 ($K_S = 5,1 \cdot 10^{-9}$), может показаться, что перевести сульфат бария в карбонат нельзя. Однако это не так. Осадок BaCO_3 образуется всегда, когда произведение растворимости его окажется превышенным, т. е. $[\text{Ba}^{2+}] > \frac{K_S(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}$.

Превращение BaSO_4 в BaCO_3 должно происходить при условии

$$\frac{K_S(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_S(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

т. е.

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_S(\text{BaCO}_3)}{K_S(\text{BaSO}_4)} > \frac{5 \cdot 1 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 1 \cdot 10^{-10}} > 50.$$

Таким образом, чтобы превращение BaSO_4 в BaCO_3 происходило, надо, чтобы $[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе превышала $[\text{SO}_4^{2-}]$ более, чем в 50 раз.