ТЕМА: ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС І ГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ. КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ.

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Окисно-відновні реакції та правила складання цих рівнянь.
2. Рівняння Нернста, сутність усіх величин, що входять до його складу.
3. Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи. Груповий реагент на катіони V аналітичної групи.

Тези теми

1. **Окисно-відновні реакції та правила складання цих рівнянь.**

Правила складання ОВР:

1. записати схему **реакції**;
2. вказати ступені окиснення і **визначити** елементи, які змінюють ступінь окиснення;
3. скласти **рівняння** процесів окиснення і відновлення;
4. зрівняти число приєднаних та відданих електронів, ввівши множники, використавши найменше спільне кратне;

$$CuSO_4 + P + H_2O \rightarrow Cu + H_3PO_4 + H_2SO_4$$

1. Спочатку визначаємо ступінь окиснення кожного елемента в речовинах-реагентах та речовинах-продуктах:

2. З'ясовуємо, в атомів яких елементів відбувається зміна ступеня окиснення. Як бачимо, атом Фосфору змінює ступінь окиснення від 0 до +5, він — відновник, а сам при цьому окиснився. Ступінь окиснення атома Купруму змінився від +2 до 0, а сам він виступив окисником і відновився.

$$\overset{+2\,+6\,-2}{CuSO_4} + \overset{0}{P} + \overset{+1\,-2}{H_2O} \rightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{+1\,+5\,-2}{H_3PO_4} + \overset{+1\,+6\,-2}{H_2SO_4}$$

3. Записуємо обидві схеми:

а) процес окиснення $\overset{0}{P} - 5e^- \rightarrow \overset{+5}{P}$; б) процес відновлення $\overset{+2}{Cu} + 2e^- \rightarrow \overset{0}{Cu}$.

Для того щоб зрівняти кількості електронів, які віддав відновник ($5e^-$) і приєднав окисник ($2e^-$), необхідно дібрати множник для кожного із зазначених процесів. Для цього шукаємо найменше спільне кратне ($2 \cdot 5 = 10$):

4. Відділяємо схеми вертикальною лінією і записуємо множники 2 і 5 (2 — до процесу окиснення, а 5 — до процесу відновлення):

$$\begin{array}{l|c|c|c} \overset{0}{P} - 5e^- \rightarrow \overset{+5}{P} & 5 & & 2 \\ & & 10 & \\ \overset{+2}{Cu} + 2e^- \rightarrow \overset{0}{Cu} & 2 & & 5 \end{array}$$

5. Продовжуємо добирати коефіцієнти. Зважаючи на те, що в лівій частині схеми є 5 атомів Сульфуру, ставимо коефіцієнт 5 перед формулою сульфатної кислоти:

$$5CuSO_4 + 2P + H_2O \rightarrow 5Cu + 2H_3PO_4 + \mathbf{5}H_2SO_4$$

2. **Рівняння Нернста, сутність усіх величин, що входять до його складу.**

При зануренні металевої пластинки у воду або розчин власної солі мають місце два основні процеси.

$$\overset{0}{Me} + mH_2O \underset{\text{відновлення}}{\overset{\text{окиснення}}{\rightleftharpoons}} Me^{z+} \cdot mH_2O + ze^-$$

Перший процес (окиснення) - це іонізація металу пластинки, де у вузлах кристалічної решітки знаходяться йони – атоми:

$$\overset{0}{Me} \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$$

Іонізація відбувається під впливом полярних молекул розчинника (води). Електрони, які утворюються при цьому, концентруються на пластинці, заряджаючи її негативно, а катіони металу, що утворюються, переходять з пластинки в розчин і концентруються біля пластинки.

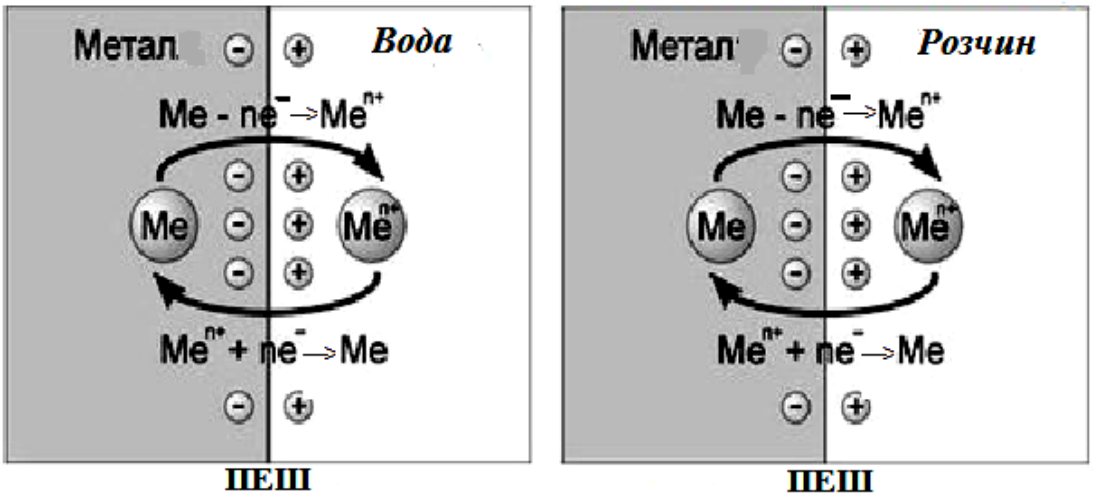


Рис.. Схема гідратації поверхнево розташованих катіонів металу у воді та розчині солі цього металу (поверхнева розчинність металів)

Другий процес – це взаємодія молекул розчинника з йонами металу, тобто *сольватація йонів*, що утворюються:

$$Me^{z+} + mH_2O \rightleftarrows Me^{z+}\,mH_2O.$$

При зануренні пластинки металу у воду спочатку переважає процес йонізації металу:

$$Me^0 \rightarrow Me^{z+} + z\bar{e},$$

але з часом швидкість прямої реакції зменшується, а зростає швидкість зворотної реакції:

$$Me^{z+} + z\bar{e} \rightarrow Me^0,$$

поки між цими процесами не встановиться динамічна рівновага:

$$Me^0 + mH_2O \rightleftharpoons Me^{z+}\cdot mH_2O + z\bar{e}$$

$$Me^0 \rightleftharpoons Me^{z+} + z\bar{e}$$

Між металом і розчином виникає різниця потенціалів, що називається **електродним потенціалом або потенціалом електроду – *φ*.**

Величина електродного потенціалу залежить від:

– природи металу;

– ефективної концентрації (активності) потенціалвизначаючих йонів у розчині;

– температури.

Рівноважне значення електродного потенціалу, що виникає на межі розділу метал-розчин, можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi(Me^{z+}/Me) = \varphi^{o}(Me^{z+}/Me) + \frac{RT}{zF}\ln a(Me^{z+}),$$

де, *φ* – стандартний електродний потенціал; *R* – універсальна газова постійна, дорівнює 8,31 Дж/(моль·К); *T* – абсолютна температура, К; *z* – заряд потенціалвизначаючих йонів металу; *F* – число Фарадея = 96500 Кл; *a*(Me^{z+}) – активність потенціалвизначаючих йонів металу в розчині, моль/л.

3. Загальна характеристика катіонів V аналітичної групи. Груповий реагент на катіони V аналітичної групи.

Катіони п'ятої аналітичної групи
(Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+})

Важливі реакції виявлення

Реакції йонів Fe^{2+}

$K_3[Fe(CN)_6]$ – (червона кров'яна сіль), калію гексаціаноферат (III) (*фармакопейна*).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину $K_3[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду «турнбулевої сині»:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K_2SO_4 + Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Чутливість реакції складає 0,05 мкг.

Амонію сульфід ($(NH_4)_2S$) (*фармакопейна*).

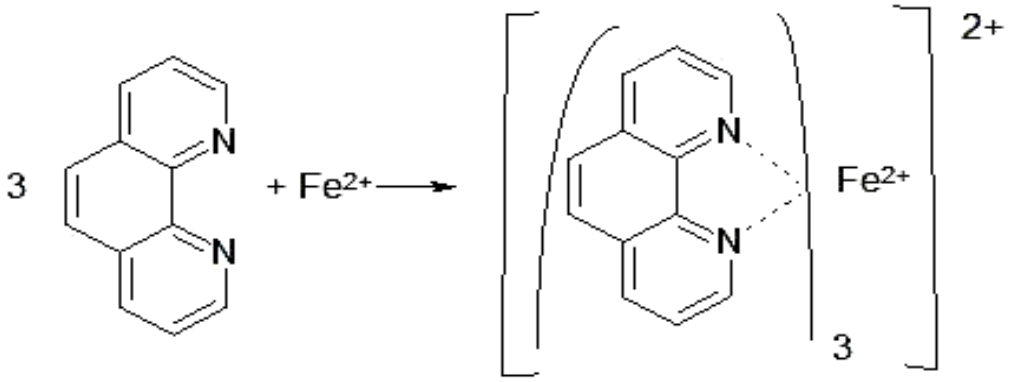
У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину $(NH_4)_2S$. Спостерігають утворення осаду чорного кольору:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + FeS\downarrow$$

Осад розчинний в мінеральних кислотах.

о-Фенантролін ($C_{12}H_8N_2$)

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину солі феруму (II), додають 2 краплі 0,2 М розчину хлоридної кислоти й краплю розчину фенантроліну. У присутності Fe^{2+} утворюється темно-червона пляма:



Гідрооксиди лужних металів (KOH, NaOH).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають утворення осаду зеленого кольору, який не розчинний в лугах:

$$FeSO_4 + 2KOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$

Осад буріє на по повітрі внаслідок окиснення киснем повітря до $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3\downarrow$$

Реакції йонів Fe^{3+}

Сульфосаліцилова кислота (*фармакопейна*).

Сульфосаліцилова кислота утворює з катіонами феруму (III) комплекси різного кольору в залежності від pH розчину.

При pH = 1,8-2,5 утворюється комплекс фіолетового кольору:

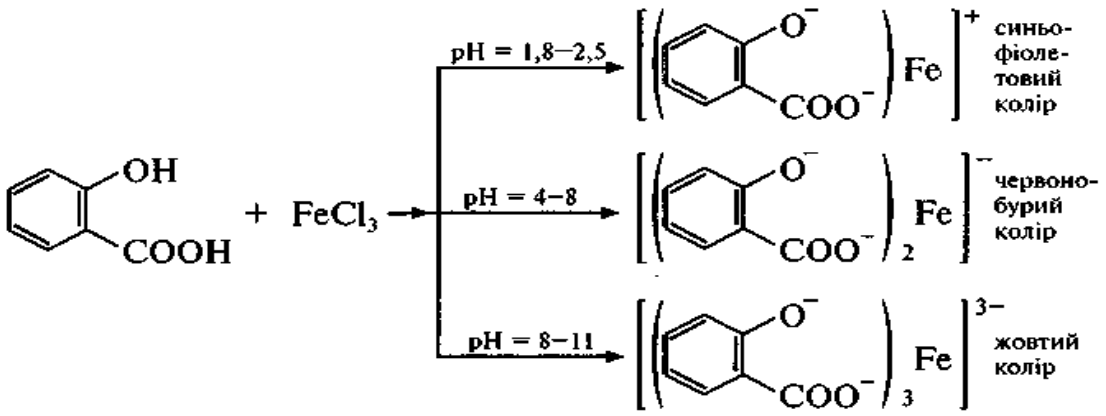
$Fe^{3+} + 1 \leftrightarrow + 2H^+$

При pH = 4-8 утворюється комплекс червоного кольору:

Fe^{3+}+ + 2 ↔ + $4H^+$

При pH = 8-11 утворюється комплекс жовтого кольору:

Fe^{3+} + 3 ↔ + $6H^+$



Натрію сульфід (Na_2S) (*фармакопейна*).

У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину Na_2S. Спостерігають утворення осаду чорного кольору:

$2FeCl_3 + 3Na_2S \rightarrow 6NaCl + Fe_2S_3 \downarrow$

Осад розчинний в мінеральних кислотах. Осадження проводять в нейтральних та слабокислих середовищах.

$K_4[Fe(CN)_6]$ – (жовта кров'яна сіль), калію гексаціаноферат (II).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води, 5-6 крапель розчину HCl і 3-4 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення синього кольору осаду «берлінської блакиті»:

$4Fe(NO_3)_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KNO_3$

$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Реакція високоселективна. Виявленню феруму заважають лише окисники, які окиснюють реактив.

KSCN або NH_4SCN – калію або амонію тіоціанат.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2-3 краплі розчину калію або амонію тіоціанату. У присутності Fe^{3+} з'являється червона пляма:

$Fe(NO_3)_3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KNO_3$

$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$

Чутливість реакції складає 0,25 мкг. Проведенню реакції заважають аніони оксигеновмісних кислот, фториди.

Гідрооксиди лужних металів (KOH, NaOH).

У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають утворення осаду бурого кольору, який не розчинний в лугах:

$FeCl_3 + 3KOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl$

Реакції йонів Mn^{2+}

При дії окисників Mn^{2+} окиснюється до аніона MnO_4^-, який має характерне малинове забарвлення. Для окиснення Mn^{2+} використовують наступні реагенти.

H_2O_2 – окиснення гідроген пероксидом

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин 2 М розчину NH_4OH, 5-7 краплин 3% розчину H_2O_2 і нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду манганатної (IV) кислоти:

$MnSO_4 + H_2O_2 + 2NH_4OH \rightarrow H_2MnO_3 + H_2O + (NH_4)_2SO_4$

Диамонію персульфат (Пероксодисульфат амонію) $(NH_4)_2S_2O_8$.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину HNO_3, перемішують, присипають невелику кількість $(NH_4)_2S_2O_8$ (декілька кристаликів) і нагрівають до кипіння. Спостерігають забарвлення розчину в малиновий колір:

$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$

Реакцію проводять при нагріванні в присутності каталізатора $AgNO_3$, який перешкоджає перетворенню $MnSO_4$ у бурий осад H_2MnO_3.

Плюмбуму діоксид (PbO_2).

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину HNO_3, перемішують, присипають невелику кількість PbO_2 і нагрівають до кипіння. Спостерігають забарвлення розчину в малиновий колір:

$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + + 2H_2O$

$NaBiO_3$ – окислення натрію бісмутатом.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі марганцю, додають 4-5 краплин розчину HNO_3, перемішують і присипають невелику кількість $NaBiO_3$ (декілька кристаликів). Спостерігають появу рожевого відтінку характерного для перманганат-іона.

$4MnSO_4 + 10NaBiO_3 + 14\ HNO_3 \rightarrow 4NaMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + + 3Na_2SO_4 + 14H_2O$

$2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O$

Гідрооксиди лужних металів (КОН, NaOH).

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину КОН. Спостерігають появу білого осаду $Mn(OH)_2$, який буріє на повітрі внаслідок окиснення киснем повітря до $MnO(OH)_2$:

$MnSO_4 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$

$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4\downarrow \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow + 2H_2O$

Реакції йонів Bi^{3+}

Сульфід натрію (Na_2S) (*фармакопейна*).

Сульфід натрію в кислому середовищі дає з солями бісмута (III) коричнево-чорний осад Bi_2S_3:

$2Bi^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3\downarrow$

Осад не розчинний розбавлених кислотах, окрім нітратної:

$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$

H_2O (гідроліз солей бісмуту(III).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі бісмуту (III) і приливають 8-10 мл дистильованої води. Спостерігають утворення білого осаду.

$BiCl_3 + 2H_2O \rightarrow Bi(OH)_2Cl\downarrow + 2HCl$

$Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl\downarrow + H_2O$

KI – йодид калію.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі бісмуту, додають краплю розчину KI і спостерігають утворення чорної зони, що відповідає сполуці BiI_3, а також жовтого кільця (комплекс $K[BiI_4]$):

$BiCl_3 + KI \rightarrow BiI_3\downarrow + KCl$

$BiI_3 + KI \rightarrow K[BiI_4]$

$SnCl_2$ – відновлення стануму(II) хлоридом.

У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину стануму (II) хлориду, краплями додають міцний розчин натрію гідроксиду, поки осад, що утворився, повністю розчиниться в надлишку лугу. До одержаного розчину додають 1-2 краплі розчину солей бісмуту (III). Спостерігають утворення чорного кольору осаду металічного бісмуту:

$SnCl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Sn(OH)_4] + 2NaCl$

$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$

$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 \rightarrow 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi\downarrow$

Проведенню реакції заважають Ag^+, Hg^{2+} та ін., які також можуть відновлюватись.

Реакції йонів Mg^{2+}

Na_2HPO_4 – динатрію гідрогенфосфат (*фармакопейна*).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають по 1 краплі розчину амонію хлориду, 2-3 краплі розчину амонію гідроксиду і 4-5 крапель розчину Na_2HPO_4. Спостерігають утворення кристалічного осаду – магнію – амонію фосфату білого кольору:

$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$

$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$

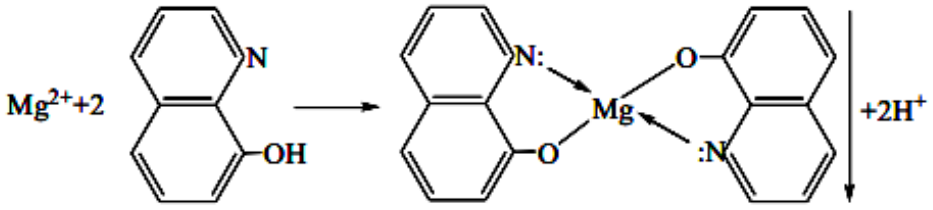
$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4Cl \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + HCl$

$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H^+$

Чутливість реакції складає 10 мкг.

C_9H_6NOH – 8-оксихінолін.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають 2 краплі розчину амоній гідроксиду, декілька крапель розчину амонію й хлориду (до розчинення осаду $Mg(OH)_2$), а тоді додають 2-3 краплі розчину 8-оксихіноліну. Спостерігають утворення жовто-зеленого кристалічного осаду комплексної сполуки магнію оксихінолінату:

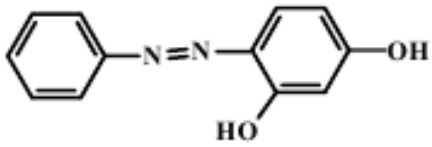


Чутливість реакції складає 0,25 мкг.

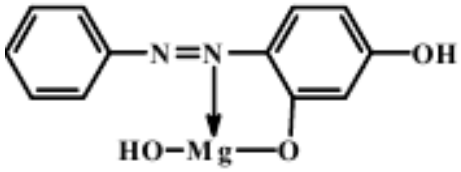
Магнезон-1 (*n*-нітробензолазорезорцин).

У лужному середовищі у присутності сполук магнію забарвлює розчин у червоно-фіолетовий колір. Така реакція є наслідком адсорбції азобарвника на поверхні кристалічного осаду магній гідроксиду.

На крапельне (предметне) скло нанесіть 2 краплі солі магнію і добавте 2 краплі лужного розчину магнезону. Суміш забарвиться у синій або червоно-фіолетовий колір. Якщо розчин солі має кислу реакцію, добавте 2-3 краплі лугу.



Магнезон-1

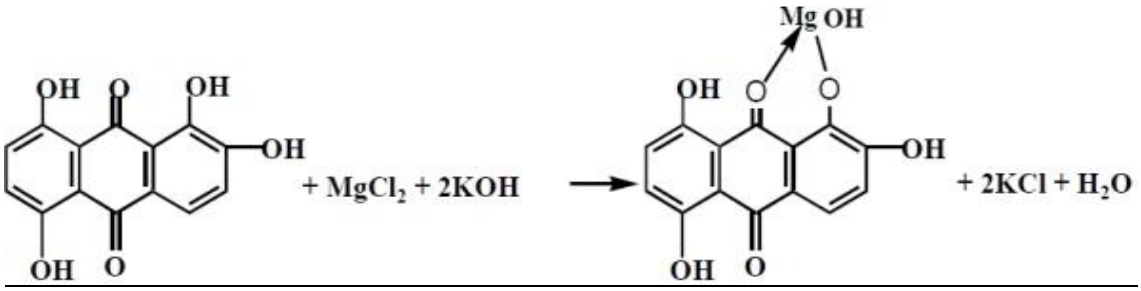


Магнезонат магнія

Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

Хіналізарин.

Високоселктивною є реакція магнію з хіналізарином в лужному середовищі. Утворюється магнію хіналізаринат у вигляді синього осаду:



хіналізарин *хіналізаринат магнію*

Чутливість реакції складає 0,25 мкг.

Реакції йонів Sb(III) і Sb(V)

$Na_2S_2O_3$ – динатрію триоксотіосульфат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III), додають 2-3 краплі розчину $Na_2S_2O_3$. Спостерігають випадання оранжево-червоного осаду Sb_2OS_2:

$SbCl_3 + 2Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Sb_2OS_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$

Залізні або алюмінієві ошурки.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають 2-3 краплі концентрованої HCl, небагато залізних ошурок і нагрівають. Спостерігають виділення елементного стибію:

$H_3SbCl_6 + Fe \rightarrow FeCl_3 + Sb\downarrow + 3HCl$

$2H[SbCl_6] + 5Mg \rightarrow 5MgCl_2 + 2Sb\downarrow + 2HCl$