

Лекція 2. Рівновага у гетерогенних системах та значення закону діючих мас в аналітичній хімії. Якісні реакції катіонів II та III аналітичних груп

1. Гомогенні і гетерогенні системи.
2. Гетерогенна система: осад – насичений розчин. Правило добутку розчинності.
3. Залежність ДР від різних факторів.
4. Обрахунки ДР за даними розчинності і розчинності за даними ДР.
5. Вплив однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного іону. Сольовий ефект.
6. Утворення та розчинення осадів. Дробне осадження.

Список літератури

- ▶ Аналітична хімія.: навч. посіб.[для здобувачів вищої освіти спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»].О.Іващенко, Л.Копанцева та ін. – Полтава: ПДМУ, 2023. – 162 с.
- ▶ Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В. Аналітична хімія: підручник. — 2-е вид. перероб. і доп. — К.: Медицина, 2009. — 416 с.
- ▶ Аналітична хімія: методичні вказівки до лабораторного практикуму [Текст] / А. Х. Драбкіна, Л. Д. Тарасова. — Д. 2007.- 37с
- ▶ Державна фармакопея України. — 1-е вид., допов. — Х.: РІРЕГ, 2004. 4. Коломієць І.В. Фізико-хімічні методи аналізу. — Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2003.

Гетерогенна (неоднорідна) система

— це система, яка складається з кількох гомогенних фаз (рідкої, твердої чи газоподібної), які мають поверхню розподілу між фазами.

Приклади:

дві рідини, що не змішуються
осад і насичений розчин над ним
газ і тверда речовина



***Гетерогенна рівновага** – це рівновага, яка встановлюється на межі поділу фаз.*

*Окремі частини гетерогенної системи, які розділені поверхнею розділу, називаються її **фазами**.*

осад речовини,

(тверда фаза)

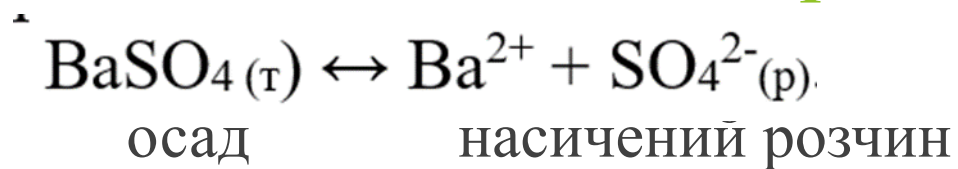


що знаходиться в рівновазі з

його насиченим розчином

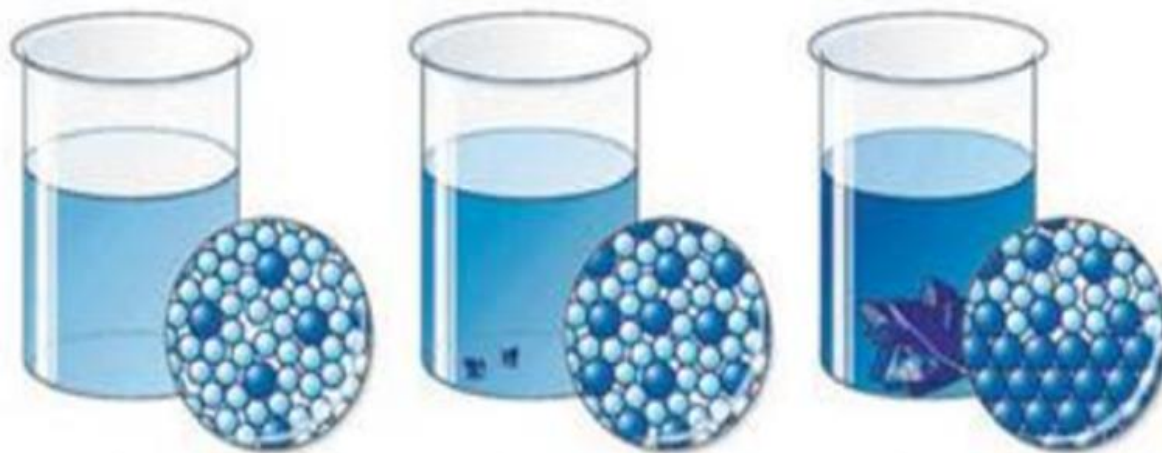
(рідка фаза)

Гетерогенна система «осад – розчин»



Насичений розчин – розчин, в якому розчинена речовина за даних умов досягла максимальної концентрації і більше не розчиняється

Пересичений розчин містить розчинену речовину більше, ніж насичений за даної температури.



ненасичений

насичений

пересичений

Концентрація речовини в насиченому розчині називається *розчинністю*.

Згідно закону дії мас

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4 \text{кр.}]} = \text{const},$$

Відповідно до оборотного процесу, тверда фаза не входить у рівняння константи рівноваги, тоді

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Добуток малярних концентрацій йонів малорозчинного електроліту в насиченому розчині за певної температури є величиною сталою.

Константа, що характеризує розчинність малорозчинних електролітів, називають *добутком розчинності (позначають ДР)*, або *константою розчинення продукту* K_s

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

Залежність ДР від різних факторів

- від природи речовини:

$$\text{ДР (BaC}_2\text{O}_4) = 1,7 \cdot 10^{-7}.$$

$$\text{ДР (BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{ДР (BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

- від температури:

$$\text{ДР (PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{ДР (PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ при } 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

- від природи розчинника:

$$\text{в воді ДР(CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}, \text{ в етиловому спирті} - 1 \cdot 10^{-10}.$$

Вплив однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту. Ефект однойменного іону.

Сольовий ефект

- ▶ Якщо до насиченого розчину електроліту (наприклад AgCl) долити розчин другого електроліту, який містить однойменний (спільний) іон, то добуток іоннів перевищить добуток розчинності (розчин стане пересиченим).
- ▶ Пересичені розчини нестійкі і при стоянні виділяють частину розчинної речовини у вигляді осаду до тих пір, поки не встановиться нова рівновага.

В присутності однойменного іону сильного електроліту розчинність малорозчинних електролітів зменшується.

Додавання однойменних іонів зменшує розчинність малорозчинних електролітів і тим самим сприяє більш повному осадженню твердої фази, це явище називається *ефектом однойменного іону*.

При додаванні електролітів, які не мають однойменного іону, розчинність малорозчинного електроліту *підвищується внаслідок збільшення іонної сили*.

Явище підвищення розчинності малорозчинного електроліту в присутності сильного електроліту, який не має спільного іону, називається сольовим ефектом.

Розчинність BaSO_4 , PbSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 підвищується при додаванні в їх розчини KCl , KNO_3 , NaCl , NaNO_3 .

Підвищення розчинності тим більше, чим більша концентрація добавленої солі.

- Оскільки величина іонної сили розчину залежить не тільки від концентрації іонів, але і від величини заряду іонів, то *різні електроліти, прилиті в однаковій концентрації можуть давати різний сольовий ефект.*

Утворення осаду. Вплив різних факторів на повноту осадження

- ▶ Осад мало- і середньорозчинних електролітів утворюється в тому випадку, якщо добуток концентрацій іонів в розчині перевищує величину його ДР при даній температурі.

Іонний добуток $ID > DR$ – умова утворення осаду.

- ▶ Зовсім нерозчинних у воді речовин не буває, ДР ніколи не дорівнює нулю, тому будь-яке осадження не може бути цілком повним.
- ▶ Завжди частина іонів, які осаджують, залишається в розчині. Іноді ця частина настільки мала, що ніяким подальшим діям не заважає. У цьому випадку осадження називається **практично повним**.

Осадження вважається практично повним, якщо концентрація іона, який осаджують, не буде перевищувати $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Фактори, від яких залежить повнота осадження

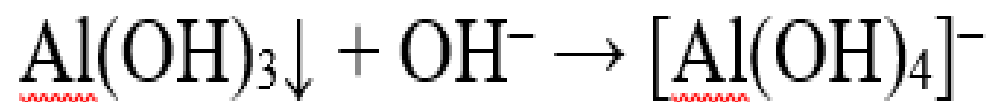
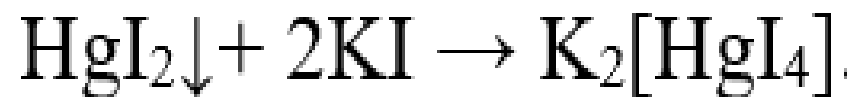
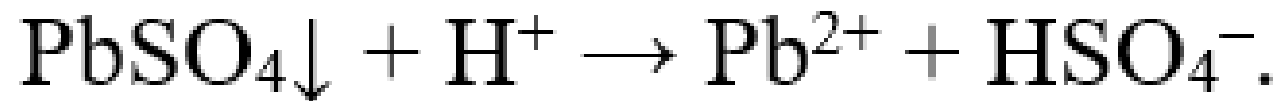
► Розчинність сполуки, що осаджується

	PbCl_2	PbSO_4	<u>PbS</u>
ДР	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
K_s , моль/дм ³	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Робити висновки про повноту осадження, дивлячись на ДР, можна тільки для ряду однотипних сполук.

► *Кількість доданого осаджувача*

Із закону дії мас випливає, що введення надлишку осаджувача сприяє більш повному осадженню.



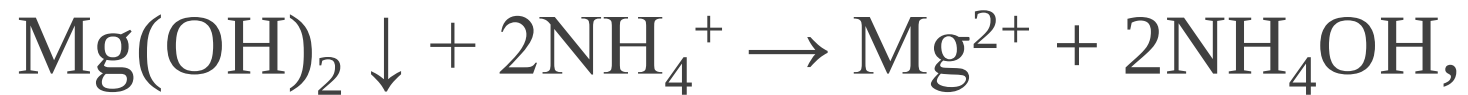
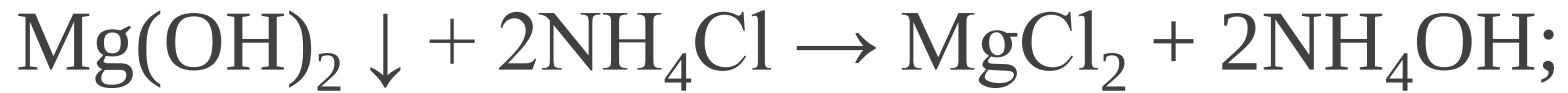
► Значення pH розчину

Осад у вигляді *малорозчинних гідроксидів, або у вигляді солей слабких кислот*, на повноту осадження впливає pH розчину.

Повнота осадження *солей сильних кислот* майже не залежить від pH розчину

Розчинення осадів

- Якщо в насиченому розчині малорозчинного електроліту зменшити концентрацію одного із іонів

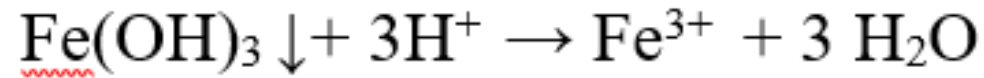
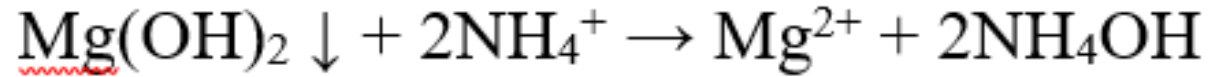


то іонний добуток ІД стане меншим добутку розчинності ДР, розчин стане ненасиченим і рівновага зміститься в сторону розчинення осаду.

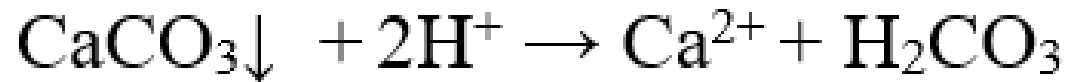
Умова розчинення осаду малорозчинного електроліту:

$$\text{ІД} < \text{ДР}.$$

- ▶ Малорозчинні гідроксиди можна розчинити в кислотах і в солях амонію:



- ▶ Малорозчинні солі слабких кислот розчиняються в мінеральних кислотах або в сильних кислотах-окисниках:



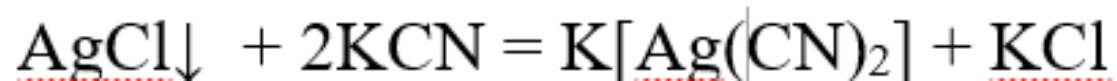
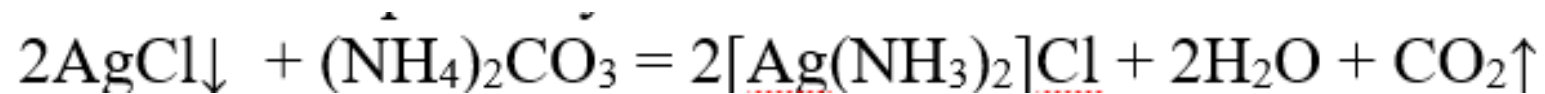
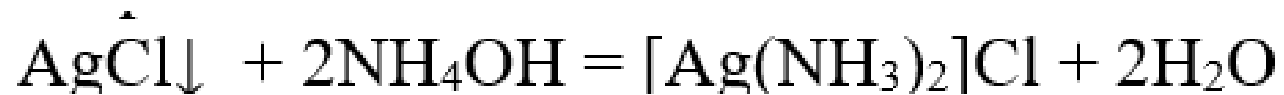
- ▶ Застосування *окисно-відновних реакцій* нерідко залишається єдиним способом розчинення малорозчинної сполуки.



- Часто застосовують комбінований спосіб розчинення



- речовини, які не розчинні у кислотах (AgCl , AgBr , AgI), малорозчинні сульфати (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4), деякі природні оксиди, що утворилися при прожарюванні осадів, — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3)

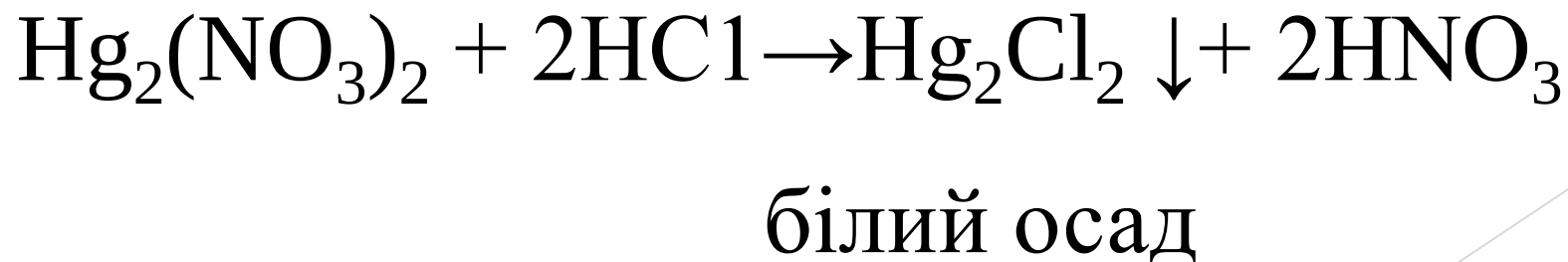
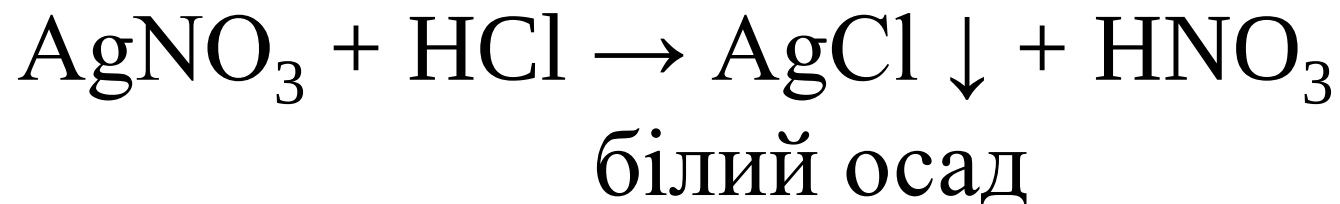
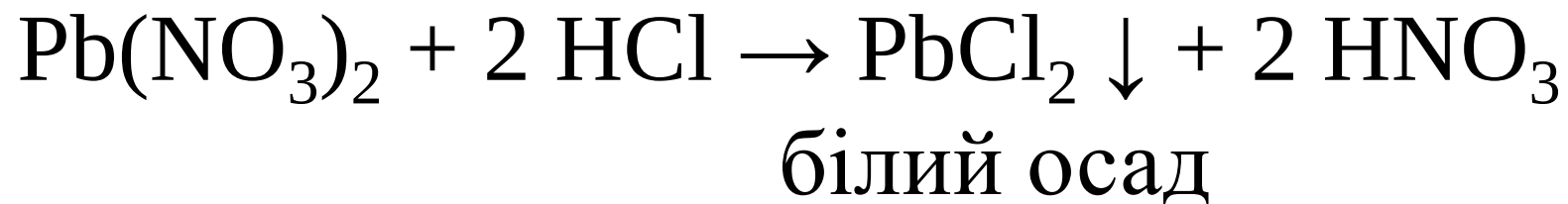


Дробне осадження

- ▶ *Якщо в розчині присутні декілька іонів, які утворюють з осаджувачем малорозчинні сполуки, то ці іони будуть осаджуватися з розчину послідовно (дробно) в міру досягнення добутків розчинності їх малорозчинних сполук.*
- ▶ *Правило ДР дозволяє розрахувати повноту осадження кожного іону до початку осадження наступного іону.*

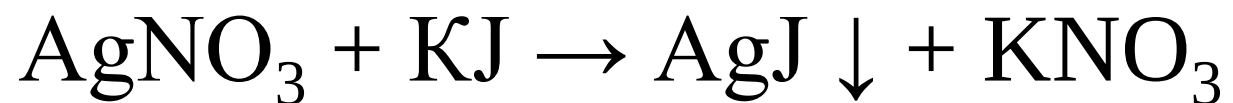
Друга група катіонів Ag^+ , Pb_2^+ , Hg_2^{2+}

Взаємодія з груповим реактивом HCl

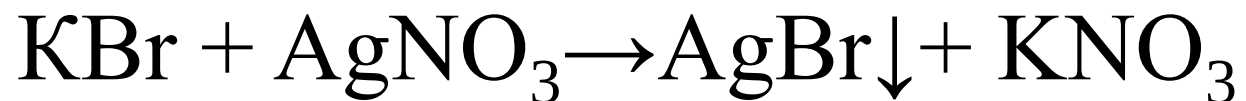


Реакції катіону Ag^+

Калію йодид і калію бромід

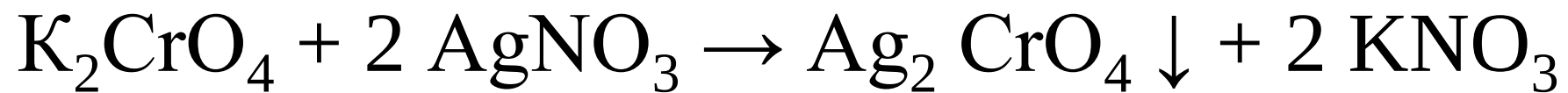


ЖОВТИЙ осад



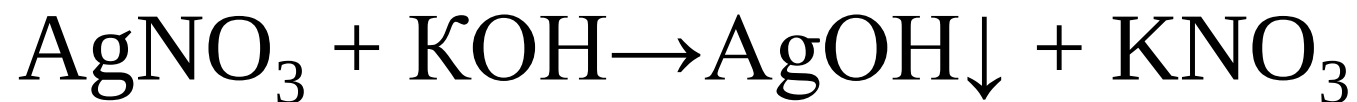
ЖОВТИЙ осад

Взаємодія з Калій хроматом



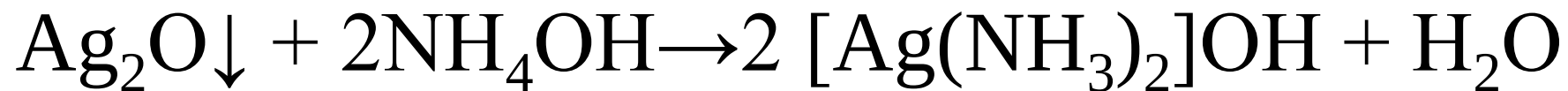
цегляно-червоний
осад

Взаємодія з гідроксидами лужних металів



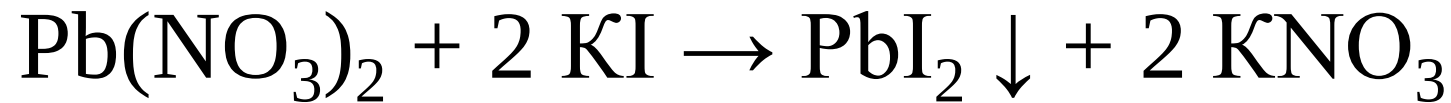
бурий осад

Оксид срібла розчиняється у розчині амоніаку:



Реакції катіону Pb²⁺

Взаємодія з Калій йодидом



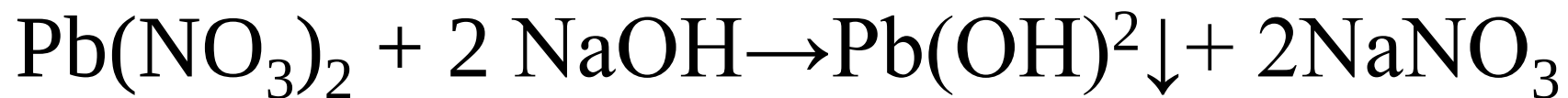
ЖОВТИЙ ОСАД

Взаємодія з Калій хроматом



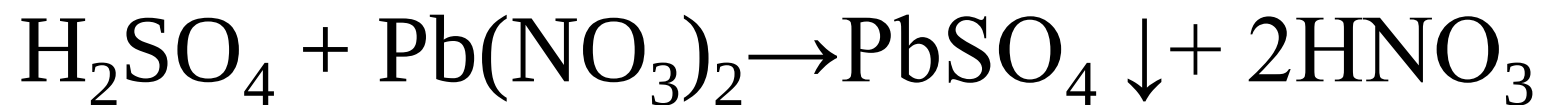
ЖОВТИЙ ОСАД

Взаємодія з лугами KOH або NaOH



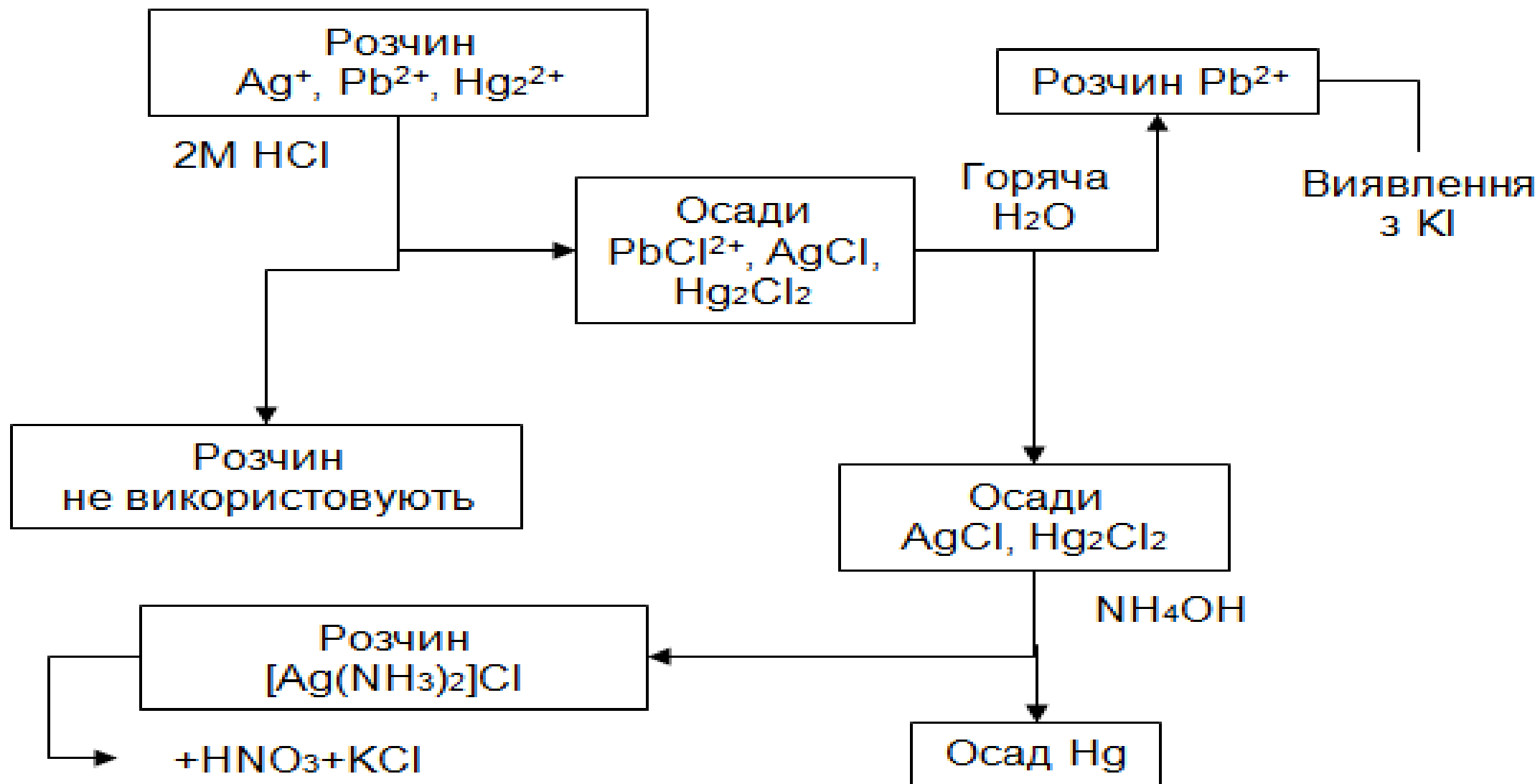
білий осад

Взаємодія з сульфатною кислотою та сульфатами



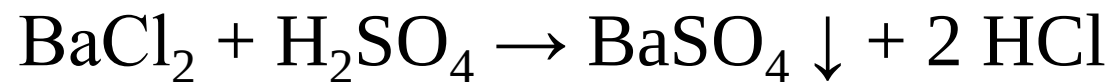
білий осад

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ.

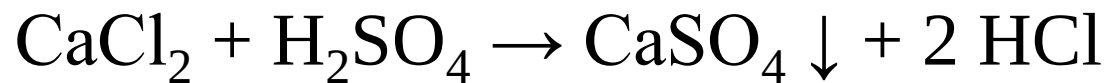


III аналітична група катіонів Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}

Взаємодія з груповим реактивом H_2SO_4



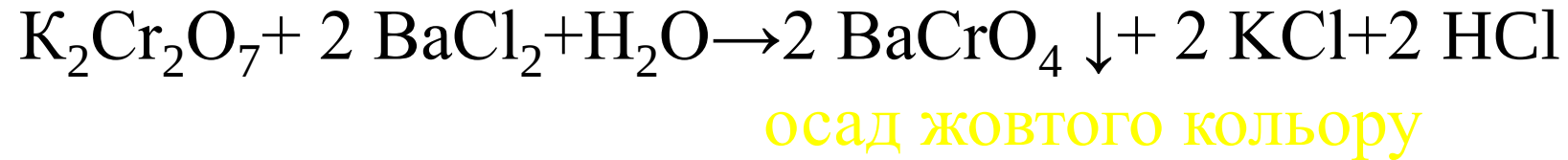
білий
дрібнокристалічний
осад



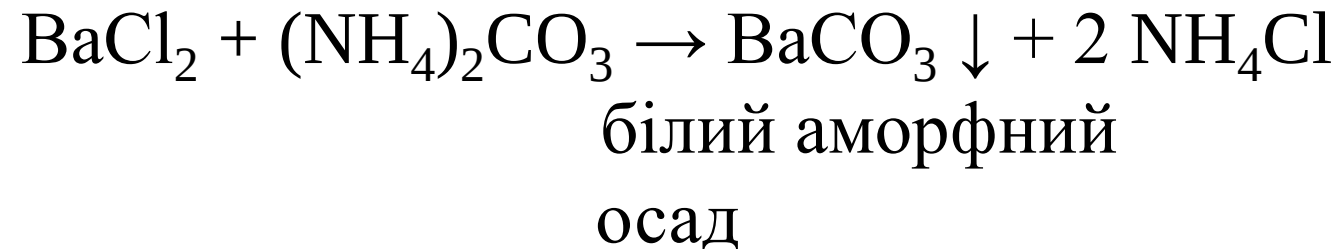
білий кристалічний

Реакції катіонів Ba²⁺

Взаємодія з Калій біхроматом



Реакція з амоній карбонатом

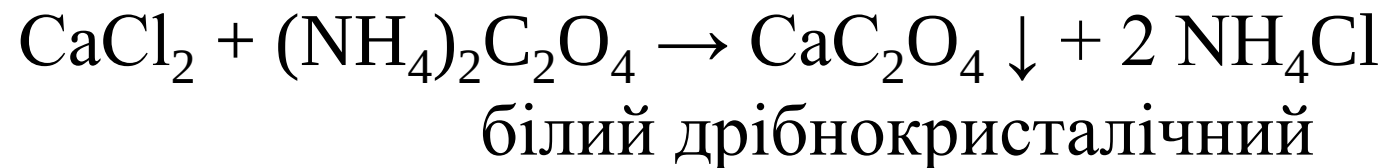


Забарвлення полум'я

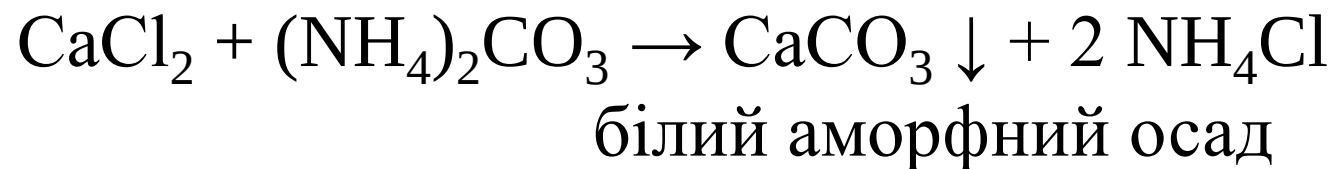
Леткі солі Барію забарвлюють полум'я газового
пальника у **жовто-зелений** колір

Реакції катіону Кальцію (Ca^{2+})

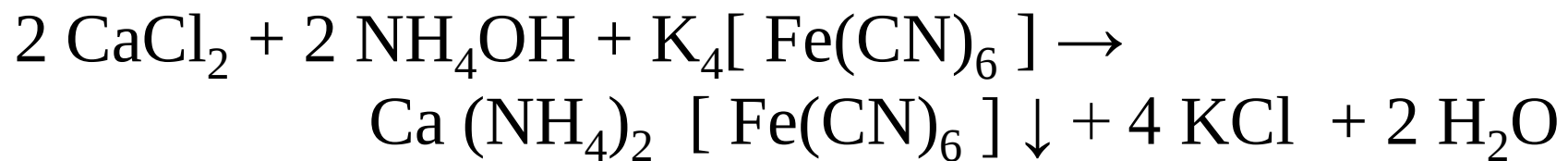
Взаємодія з амоній оксалатом



Реакція з амоній карбонатом



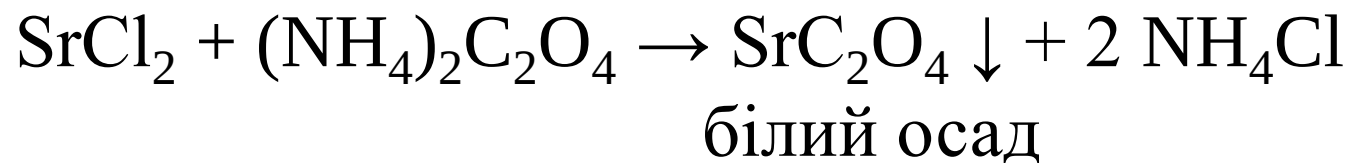
Реакція з калій гексаціанофератом (II)



білий осад

Реакції катіону Стронцію Sr^{2+}

Взаємодія з амоній оксалатом



Забарвлення полум'я

Леткі солі Стронцію забарвлюють полум'я газового пальника
в карміново-червоний колір.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

