

*Iloczyn Rozpuszczalności*

## 4. Iloczyn rozpuszczalności

Zakres materiału do zajęć.

1. Iloczyn rozpuszczalności i rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych - równanie i definicje.
2. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu (wpływ wspólnego jonu, wpływ soli nie posiadających z osadem wspólnego jonu, wpływ jonów wodorowych, wpływ temperatury, hydroliza osadów).
3. Amid kwasu octowego AKT.
4. Wytrącanie siarczków metali.

### Cel doświadczenia

Zapoznanie studentów z wytrącaniem z roztworów soli trudno rozpuszczalnych osadów, a także całkowitym usunięciem jonu z roztworu na zasadzie różnic wartości iloczynu rozpuszczalności i wpływem różnych czynników na rozpuszczalność osadu.

### Pytania wprowadzające

- Co to jest roztwór nasycony, roztwór nienasycony?
- Co to jest rozpuszczalność i od czego zależy?
- Stężenie procentowe i stężenie molowe.
- Aktywność, moc jonowa, współczynnik aktywności.
- Prawo zachowania masy.

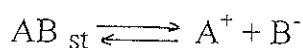
## Część teoretyczna

Wszystkie substancje, zarówno ciała stałe, ciecze jak i gazy wykazują w większym lub mniejszym stopniu wzajemną rozpuszczalność. Substancje

określane jako nierozpuszczalne odznaczają się pewną, choćby minimalną rozpuszczalnością.

Roztwór, w którym już więcej danej substancji nie może się rozpuścić w danej temperaturze nazywa się roztworem nasyconym, a stężenie roztworu nasyconego odpowiada rozpuszczalności danej substancji w stosowanym rozpuszczalniku. Rozpuszczalność danej substancji równa jest jej stężeniu w roztworze nasyconym w danej temperaturze. Rozpuszczalność jest to analityczne stężenie substancji w roztworze nasyconym w określonych warunkach ciśnienia, temperatury i składu roztworu.

W przypadku trudno rozpuszczalnej soli ta jej część, która ulega rozpuszczeniu jest praktycznie zdysocjowana na jony,



a więc w roztworze nasyconym istnieje stan równowagi między osadem w fazie stałej a jonami, które z niego powstają.

Przechodzenie jonów do roztworu, a więc rozpuszczanie się osadu odbywa się stale i to z jednakową szybkością, która zależy jedynie od rozmiarów ogólnej powierzchni kryształów i od temperatury, nie zależy natomiast od stężenia jonów w roztworze w danej temperaturze. Z każdej jednostki powierzchni kryształu odrywa się i przechodzi do roztworu w jednostce czasu taka sama liczba jonów.

Szybkość rozpuszczania się  $V_1$  w danej temperaturze można wyrazić wzorem

$$\overrightarrow{V_1} = k_1 p$$

gdzie  $p$  - oznacza ogólną powierzchnię fazy stałej

$k_1$  - współczynnik proporcjonalności, jest to wielkość stała, wyrażająca szybkość przechodzenia fazy stałej do roztworu, gdy  $p = 1$  szybkość rozpuszczania będąca iloczynem dwóch wielkości stałych jest również wielkością stałą. W roztworze odbywa się równocześnie proces odwrotny. Jony znajdujące się w ciągłym ruchu, zderzają się z powierzchnią kryształów, przy czym część z nich zostaje wciągnięta w sieć przestrzenną. Dzięki temu kryształy rosną. Szybkość wzrostu kryształów (szybkość narastania  $V_2$ ) jest proporcjonalna do stężenia jonów w roztworze; im więcej tych jonów, tym większa liczba zderzeń.

$$V_2 = k_2 [B^-] [A^+]$$

$k_2$  - współczynnik proporcjonalności i oznacza szybkość przechodzenia jonów z roztworu do fazy stałej, gdy zarówno stężenie jonów  $B^-$  i stężenie jonów  $A^+$  jest równe jedności

$$[A^+] = [B^-] = 1$$

W roztworze nasyconym istnieje stan równowagi dynamicznej, gdyż tyle samo jonów przechodzi do roztworu, ile ich osadza się na kryształach AB. Szybkość narastania jest wtedy równa szybkości rozpuszczania

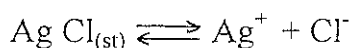
$$V_2 = V_1$$

$$k_2 [B^-] [A^+] = k_1 p \quad /: k_2$$

$$[B^-] [A^+] = \frac{k_1}{k_2} p = IR$$

Wyrażenie to nosi nazwę iloczynu rozpuszczalności.

W roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnej soli iloczyn stężeń jonów, na które ta sól się rozpada w danej temperaturze jest wielkością stałą. Na przykład, jeżeli stały chlorek srebra, który jest związkiem trudno rozpuszczalnym jest w równowadze z nasyconym roztworem chlorku srebra, to reakcję dysocjacji przedstawia równanie:



Na skutek rozpuszczania stałego  $AgCl$  do roztworu uwalniane są jony  $Ag^+$  i  $Cl^-$  i dla reakcji równowagi dynamicznej można zgodnie z prawem działania mas napisać stałą równowagi

$$k = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl}$$

W roztworze nasyconym ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy osadem ( $AgCl$ ) i jonami ( $Ag^+$  i  $Cl^-$ ). Stężenie  $AgCl$  jest stałe i wyrażenie na stałą równowagi można przedstawić następująco:

$$k_{[AgCl]} = [Ag^+] [Cl^-] = IR$$

Iloczyn rozpuszczalności ma wartość stałą w danej temperaturze i stanowi charakterystyczną wartość dla danego związku. Wartość  $IR$  zależy od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika i siły jonowej

$$IR_{AB} = [A^+] [B^-] = \text{const} \quad IR_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$IR_{AB_2} = [A^{2+}] [B^-]^2 = \text{const} \quad IR_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$$

W przypadku, w którym mamy do czynienia z substancją, która dysocjuje w roztworze na więcej niż dwa jony wtedy wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przyjmuje postać:  $A_m B_n \rightleftharpoons m A_{(r)}^{n+} + n B_{(r)}^{m-}$

$$IR_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad IR_{Bi_2S_3} = [Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

W rzeczywistości należałoby rozpatrywać termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności różniący się od wyżej podanego mnożnikami, odpowiadający współczynnikiem aktywności

$$IR_{AB} = [A^+] [B^-] f_{A^+} f_{B^-}$$

W praktyce podczas obliczania iloczynów rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych substancji mamy do czynienia z roztworami o małej mocy jonowej, kiedy współczynniki aktywności są bliskie jednościami i możemy stosować wzory uproszczone.

Jeżeli jednak stężenie obcych soli w roztworze jest większe, współczynniki aktywności znacznie różnią się od 1 i należy je uwzględnić. Ponieważ IR jest wielkością stałą, więc zmniejszenie współczynników  $f$  spowoduje wzrost stężeń  $A^+$  i  $B^-$  w roztworze. Zwiększenie zatem mocy jonowej spowoduje wzrost rozpuszczalności. Współczynniki aktywności są tym mniejsze im większa moc jonowa roztworu.

Moc jonowa zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia jonów w roztworze, a zatem w obecności soli obcych, nie mających wspólnych jonów z osadem. Jest to tzw. efekt solny. Jony na które dysocjuje dany osad  $A^+$  i  $B^-$  ulegają w roztworze nie tylko wzajemnemu przyciąganiu lecz także przyciąganiu przez inne jony obecne w roztworze. Powoduje to skrzepowanie ich ruchów i związane z nim zmniejszenie aktywności  $f_{A^+}$  i  $f_{B^-}$ .

Zmianę rozpuszczalności związku można spowodować również przez odpowiednią zmianę stężenia jednego z jonów w roztworze, pozostającym w równowadze z osadem. Jest to tzw. efekt wspólnego jonu. Jeżeli zwiększy się stężenie jednego z jonów w roztworze, to aby IR zachował wartość stałą musi się odpowiednio zmniejszyć stężenie drugiego z jonów. Np. dla  $BaSO_4$

$$IR = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

Jeżeli dodamy do nasyconego roztworu siarczanu barowego jony  $SO_4^{2-}$  pochodzące np. z  $H_2SO_4$  lub  $Na_2SO_4$ , to musi ulec zmniejszeniu stężenie jonów baru. Jony  $SO_4^{2-}$  będą częściej zderzały się z powierzchnią kryształów osadu, skutkiem czego pewna dodatkowa ich część ulegnie adsorbcji i przyciągnie z kolei odpowiednią dodatkową ilość jonów  $Ba^{2+}$  z roztworu. Wynikiem dodania nadmiaru  $H_2SO_4$ , będzie obniżenie się w roztworze stężenia jonów barowych. Efektem dodatku wspólnego jonu jest zatem zmniejszenie rozpuszczalności osadu.

Znajomość IR pozwala obliczyć rozpuszczalność związków trudno rozpuszczalnych, a także określić warunki strącania osadów.

Gdy wytrącamy osad trudno rozpuszczalny, złożony z kationów  $A^+$  i anionów  $B^-$  to stężenia tych jonów w roztworze nasyconym muszą spełniać równanie  $IR_{AB} = [A^+] [B^-]$ , po przekroczeniu wartości iloczynu rozpuszczalności wytrąci się osad. Jeżeli iloczyn ze stężeń jonów tworzących osad jest mniejszy od IR danego związku, wówczas osad nie wytrąca się (roztwór jest nienasycony). Im mniejszą wartość ma iloczyn rozpuszczalności danego związku tym trudniej rozpuszczalny jest ten związek. Jeżeli np. IR pewnego związku rzędu  $10^{-18}$  a drugiego  $10^{-5}$ , to pierwszy jest trudniej rozpuszczalny.

Porównanie rozpuszczalności elektrolitów na podstawie ich IR ma sens tylko wtedy, gdy ich wzory ogólne są takie same np. elektrolity typu  $Me X$ :  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $CaSO_4$ ,  $PbSO_4$  lub typu  $Me_2 X$ :  $Ag_2CO_3$ ,  $Ag_2CrO_4$  lub  $Me X_2$ :  $CaF_2$ ,  $BaF_2$  itd. , dla których iloczyny jonowe mają jednostkową postać, a więc gdy w równaniach dysocjacji porównywanych związków występują takie same liczby jonów.

Np. znane są IR dwóch trudno rozpuszczalnych związków  $PbSO_4$  i  $PbI_2$  a więc  $IR_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-8}$

$$IR_{PbI_2} = [Pb^{2+}] [I^-]^2 = 7,5 \cdot 10^{-9}$$

Przez porównanie IR wydaje się, że rozpuszczalność  $PbI_2$  jest mniejsza bo jego IR jest mniejszy. W rzeczywistości tak nie jest. Aby to sprawdzić należy obliczyć jaka jest rzeczywista rozpuszczalność  $[\frac{mol}{dm^3}]$

$$IR_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}] = \sqrt{IR} = \sqrt{1 \cdot 10^{-8}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

1 jon  $[Pb^{2+}]$  jest w 1 molu  $PbSO_4$  więc odpowiada to rozpuszczalności

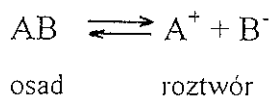
$$1 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{dm^3} PbSO_4$$

$$IR_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7,5 \cdot 10^{-9}$$

$$[Pb^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{7,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,23 \cdot 10^{-3} mol/dm^3$$

Okazuje się, że rozpuszczalność  $PbI_2$  jest większa niż  $PbSO_4$  - odwrotnie niż wartość IR.

Ogólnie dla osadów typu AB



Przez x oznaczam stężenie molowe roztworu

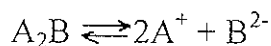
$$[A^+] = [B^-] = x$$

$$IR = [A^+][B^-]$$

$$IR = x^2$$

czyli rozpuszczalność  $x = \sqrt{IR_{AB}}$

Dla osadu typu  $A_2B$  ( np.  $PbI_2$ ,  $Ag_2CrO_4$ ,  $Ag_2S$



$$IR_{A_2B} = [A^+]^2[B^{2-}]$$

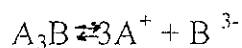
przez x oznaczamy stężenie molowe roztworu

$$[A^+] = 2x \quad [B^{2-}] = x$$

$$IR = (2x)^2 x = 4x^3$$

$$\text{Rozpuszczalność } x = \sqrt[3]{\frac{IR}{4}}$$

Dla osadu  $A_3B$  np. ( $Ag_3PO_4$ )



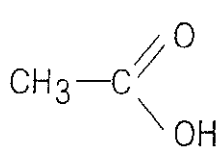
$$[A^+] = 3x \quad [B^{3-}] = x$$

$$IR_{A_3B} = [3A^+]^3 [B^{3-}] = (3x)^3 x = 27x^4$$

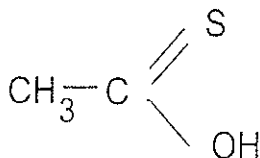
$$x = \sqrt[4]{\frac{IR_{A_3B}}{27}}$$

Stąd wniosek, że iloczyny rozpuszczalności jako miara rozpuszczalności mogą być porównywalne wyłącznie w przypadku soli tego samego typu.

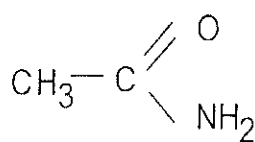
Siarczki metali można wytrącać przy pomocy siarkowodoru (wody siarkowodorowej) lub siarczku amonowego. Zamiast wyżej wymienionego związku wygodniej jest stosować roztwór amidu kwasu tiooctowego (AKT) o wzorze  $CH_3CSNH_2$



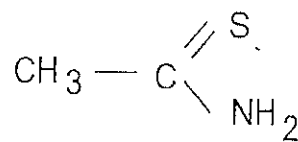
Kwas octowy



Kwas tiooctowy

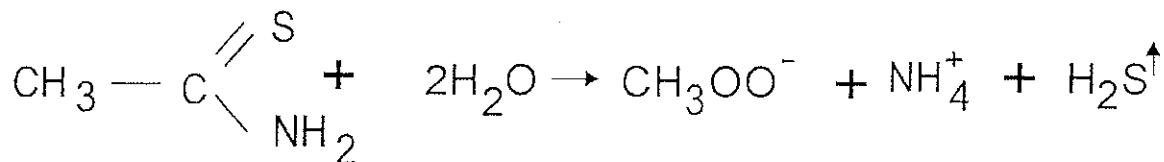


Amid kwasu octowego



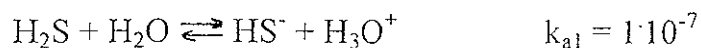
Amid kwasu  
tiooctowego

Związek ten (AKT) rozpuszcza się dobrze w wodzie i jest w roztworze trwały. W roztworze wodnym, a szybciej w środowisku kwaśnym lub zasadowym hydrolizuje z wydzieleniem  $H_2S$ , który w chwili powstania wytrąca charakterystyczne osady właściwych siarczków metali

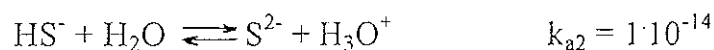


Strącanie siarczków metali ciężkich za pomocą AKT ma duże znaczenie w chemii analitycznej. Proces przebiega w dwóch etapach:

1. Powstawanie jonów  $S^{2-}$  w reakcji dysocjacji kwasu siarkowodorowego

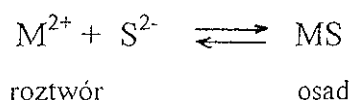






W pierwszym etapie dysocjacji kwasu siarkowodorowego powstaje anion  $\text{HS}^-$  którego  $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ . Oderwanie drugiego protonu od ujemnie naładowanego jonu z utworzeniem jonu dwuujemnego wymaga wyższej energii i dlatego wartość stałej dysocjacji drugiego etapu jest znacznie mniejsza  $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-14}$  od wartości stałej dysocjacji etapu pierwszego.

2. Reakcja jonów  $\text{S}^{2-}$  z kationami metali ciężkich  $\text{M}^{2+}$  z utworzeniem trudno rozpuszczalnych siarczków



- dostatecznego dla danego kationu stężenia jonów siarczkowych
- wartości liczbowej iloczynu rozpuszczalności danego siarczku.

Warunkiem wytrącania się osadów siarczków metali jest przekroczenie wartości IR danego związku, a więc przekroczenie wartości iloczynu stężeń kationu metali i anionu siarczkowego. Im większa jest wartość IR danego siarczku, tym większe stężenie jonów siarczkowych jest potrzebne do strącenia siarczku z roztworu.

Stężenie jonów siarczkowych reguluje się przez odpowiedni dobór stężenia jonów wodorowych. Dodawanie mocnego kwasu (np.  $\text{HCl}$ ) do roztworu cofa dysocjację kwasu siarkowodorowego, zmniejszając stężenie jonów  $\text{S}^{2-}$  w roztworze. Dodanie do roztworu zasady (np. amoniaku) powoduje reakcję jonów wodorowych z jonami wodorotlenowymi i zwiększenie przez to stężenia jonów siarczkowych.

W ten sposób można uzyskać optymalne stężenie jonów siarczkowych, niezbędne do strącenia z roztworu określonego, trudno rozpuszczalnego siarczku albo całej grupy analitycznej siarczków (III i IV grupa analityczna kationów)  
 $1 \text{ Cu}^{2+} \text{ Bi}^{2+} \text{ Cd}^{2+} \text{ Hg}^{2+} \text{ As}^{3+} \text{ As}^{5+} \text{ Sb}^{3+} \text{ Sn}^{2+} \text{ Sn}^{4+}$  (grupa III kationów).

Kationy te występują w postaci siarczków przy niskim pH. Siarczki tych metali charakteryzują się bardzo niską rozpuszczalnością ( $\text{IR } 10^{-28}$  do  $10^{-50}$ ) i dlatego wytrącają się przy niskim stężeniu jonów  $\text{S}^{2-}$ , które uzyskuje się w środowisku słabo kwaśnym. Większe stężenie kwasu może spowodować nie

wytrącenie lub też niecałkowite wytrącenie siarczków łatwiej rozpuszczalnych CdS SnS. Przy mniejszym stężeniu kwasu może się wytrącić z trzecią grupą ZnS

a)  $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Bi}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$  - daje siarczki o charakterze zasadowym tzw. siarkozasady nierozpuszczalne w  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  i KOH

b)  $\text{As}^{3+}$   $\text{As}^{5+}$   $\text{Sb}^{3+}$   $\text{Sb}^{5+}$   $\text{Sn}^{2+}$   $\text{Sn}^{4+}$  - daje siarczki amfoteryczne o przeważającym charakterze kwasowym tzw. siarkokwasy rozpuszczalne w  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  i KOH z utworzeniem siarkosoli.

### TABELA

Rozpuszczalność i iloczyny rozpuszczalności niektórych elektrolitów trudno rozpuszczalnych (w temperaturze 25°C)

Związek	Rozpuszczalność g/dm <sup>3</sup>	mol/dm <sup>3</sup>	Iloczyn rozpuszczalności
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgCN	$4,05 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S	$8,7 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
PbCl <sub>2</sub>	11,0	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
PbJ <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
PbS	$7,9 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-23}$
PbSO <sub>4</sub>	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
PbCrO <sub>4</sub>	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CuS	$8,8 \cdot 10^{-21}$	$9,2 \cdot 10^{-23}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
CdS	$8,6 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
CaSO <sub>4</sub>	2,0	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
BaCO <sub>3</sub>	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-9}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
BaCrO <sub>4</sub>	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
ZnS	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
MnS	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$

# Część doświadczalna

## Doświadczenie 1

Wytrącanie frakcjonowane

Cel: Wytrącanie z roztworów soli trudno rozpuszczalnych osadów.

*Doświadczenie 1a*

Sprzęt

probówki, bagietka

odczynniki

roztwory NaCl, AgNO<sub>3</sub>, KI

Do pierwszej probówki wlać 2 krople 0,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NaCl + 5 kropli 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>

Do drugiej probówki wlać 2 krople 0,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu KI + 5 kropli 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>.

Napisać reakcje cząsteczkowo i jonowo

Wnioski i obserwacje

*Doświadczenie 1b*

Sprzęt

probówki, lejek, bibuła, pipetka

odczynniki

roztwory NaCl, KI HNO<sub>3</sub>

Wykonanie doświadczenia

Do probówki wlać 10 kropli 0,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NaCl + 10 kropli 0,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu KI i 5 kropli rozcieńczonego roztworu HNO<sub>3</sub> i 6 kropli 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>. Wymieszać zawartość probówki i zanotować barwę osadu. Następnie osad odwirować, pobrać pipetką ciecz znad osadu do następnej probówki i dodać 5 kropli 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>. Wymieszać i odwirować. Ciecz przelać do probówki i tak powtarzać aż osad w probówce będzie całkowicie biały.

Obserwacje

Wnioski: Uzasadnij w oparciu o wartości iloczynów rozpuszczalności, którego związku osad wytrąci się najpierw, a którego później.

*Doświadczenie 1 c*

Sprzęt

probówki

odczynniki

roztwory KCl,  $K_2CrO_4$ ,  $AgNO_3$

Wykonanie doświadczenia

Do probówki wlać równe ilości  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu KCl i  $K_2CrO_4$ . Wymieszać, starannie wstrząsając, z kolei dodawać po kilka kropel  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $AgNO_3$ , wstrząsając po każdej porcji i obserwując wygląd osadu w miejscu zetknięcia z dodawanym odczynnikiem. Przerwać dodawanie  $AgNO_3$  wówczas, kiedy na powierzchni tworzy się większa ilość czekoladowego osadu, ale po wstrząśnięciu probówką znika. Osad odwirować i określić jego barwę. Do przesącza dodawać kroplami  $AgNO_3$ , aż do całkowitego strącenia ciemnego osadu. Osad odwirować. Porównać barwy osadów. Wyjaśnić na czym polega kolejność strącania osadów. Napisać reakcje strącania każdego z nich.

Obserwacje:

Wnioski:

## Doświadczenie 2

Cel ćwiczenia: Całkowite usunięcie jonu z roztworu na zasadzie różnic wartości rozpuszczalności dwóch osadów

### *Doświadczenie 2a*

#### Sprzęt

probówki, lejek, bibuła

#### odczynniki

roztwory  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$

#### Wykonanie doświadczenia

Do probówki wlać 20 kropli  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 20 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{NaCl}$ . Wytrącony osad odwirować i sprawdzić całkowitą wytrącenia. W tym celu do klarownego roztworu nad osadem dodać jeszcze kilka kropli roztworu z nad osadu i dodać 5 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{KI}$ .

Obserwacje: Podać barwy i nazwy wytrąconych w postaci osadów związków.

Napisać cząsteczkowe i jonowe reakcje powstawania osadów.

Wniosek: Wyjaśnij w oparciu o wartości iloczynów rozpuszczalności, dlaczego z roztworu chlorku ołowiu (II) wytrąca się osad jodku ołowiu (II) po dodaniu roztworu  $\text{KI}$ .

### *Doświadczenie 2b*

#### Sprzęt

probówki, bibuła, lejek

#### odczynniki

roztwory  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

#### Wykonanie doświadczenia

Do probówki wlać 10 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i dodać 10 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Powstały osad odsączyć i sprawdzić całkowitą wytrącenia. Do otrzymanego klarownego roztworu z nad osadu dodać parę kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Zanotować i barwę i nazwy wytrąconych osadów i napisać jonowe reakcje ich powstania.

Wyjaśnić wyniki doświadczenia w oparciu o iloczyny rozpuszczalności, podane w tabeli.

### Doświadczenie 3

Cele: Wpływ czynników na rozpuszczalność osadów

#### Sprzęt

probówki

#### odczynniki

nasycony roztwór  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaCl}$

#### Wykonanie doświadczenia

Do czterech probówek należy wlać po 1 ml nasyconego roztworu  $\text{KClO}_3$ . Do pierwszej probówki (z  $\text{KClO}_3$ ) wlać nasycony roztwór  $\text{KCl}$ , do drugiej nasycony roztwór  $\text{KNO}_3$ , do trzeciej nasycony roztwór  $\text{NaClO}_3$ , a do czwartej nasycony roztwór  $\text{NaCl}$ , aż do momentu pojawienia się zmętnienia (wypadanie drobnych kryształów osadu). W przypadku braku pojawienia się osadu odczynnik dodawać do pełnej objętości probówki.

Obserwacje: Sporządzić tabelę. Pojawienie się osadu zaznaczyć(+), brak osadu(-)

Dodany odczynnik	Nr probówki z $\text{KClO}_3$			
	1	2	3	4
$\text{KCl}$				
$\text{KNO}_3$				
$\text{NaClO}_3$				
$\text{NaCl}$				

Wyjaśnić jak wpływa dodanie soli o wspólnym jonie na strącanie elektrolitu dobrze rozpuszczalnego, a jak dodatek soli nie mający wspólnego jonu.

2 Wpływ stężenia jonów na rozpuszczalność osadów .

#### Sprzęt

probówki, lejek, bibuła

#### odczynniki

roztwory  $\text{CaCl}_2$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

#### Wykonanie doświadczenia

W dwóch probówkach wytrącić jednakowe ilości osadu szczawianu wapniowego  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  wprowadzając do każdej po małej porcji  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{CaCl}_2$  i  $0,5 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Osady odwirować i płyn nad osadu wylać. Do

pierwszej probówki dodać ok.  $4\text{cm}^3$  rozcieńczonego HCl. Do drugiej probówki ok.  $4\text{cm}^3$  rozcieńczonego  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Opisz oba doświadczenia i wyjaśnij różnice wiedząc, że oba kwasy różnią się mocą. Jaki jest wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność soli słabych kwasów.



## Doświadczenie 4

Wpływ stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych na wytrącenie osadu.

### *Doświadczenie 4a*

#### Sprzęt

probówki, papierek lakmusowy lub papierek wskaźnikowy, palnik

#### odczynniki

roztwory  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , AKT,  $\text{CH}_3\text{COONa}$

#### Wykonanie doświadczenia

Do trzech probówek wlać po 1 ml  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ . Zakwasić roztwory 2 kroplami rozcieńczonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sprawdzić odczyn przy pomocy „papierka lakmusowego” lub „papierka uniwersalnego”. Dodać do każdej probówki 1 ml  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu AKT i ogrzewać.

Zanotować w której probówce wytrącił się osad i barwę osadu.

Do probówek, w których osad nie wytrącił się dodać kilka kropli roztworu octanu sodowego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Zanotować, w której probówce wytrącił się osad i barwę osadu.

Do ostatniej probówki (bez osadu) dodać kilka kropli rozcieńczonego  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  (do odczynu zasadowego) Zanotować barwę osadu.

### *Doświadczenie 4b*

#### Sprzęt

probówki, łaźnia wodna, lejek, bibuła

#### odczynniki

roztwory  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , AKT,  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$

#### Wykonanie doświadczenia

Do pierwszej probówki wlać 10 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{CuSO}_4$  i 10 kropli  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{CdSO}_4$ , a następnie 8 kropli rozcieńczonego roztworu AKT. Probówkę ogrzewać na łaźni wodnej 10 - 15 minut. Wytrącony osad odwirować, a do przesączu dodać kilka kropli rozcieńczonego roztworu  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ . Obserwacje. Zanotować barwy wytrąconych osadów.

Wniosek

Jakie związki wytrącają się w postaci osadów, który z wytrąconych związków posiada wyższą wartość iloczynu rozpuszczalności? Odpowiedź uzasadnij w oparciu o wykonane doświadczenia.

## Doświadczenie 5

Otrzymywanie soli trudno rozpuszczalnej z innej soli również trudno rozpuszczalnej.

### Sprzęt

probówki, palnik, lejek, bibuła

### odczynniki

roztwory  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , AKT,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

### Wykonanie doświadczenia

W dwóch probówkach wytrącić osad  $\text{PbSO}_4$  przez dodawanie do roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  rozcieńczonego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Osad odwirować, ciecz znad osadu wylać. Do pierwszej probówki dodać 5 ml roztworu AKT i ogrzać. Do drugiej probówki wlać 5 ml roztworu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Osad w probówce do której dodano  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , odwirować ciecz znad osadu wylać.

Do osadu dodać kilka kropli AKT i ogrzać.

Zanotować barwy osadów i napisać równania zachodzących reakcji. Na podstawie obserwacji należy odpowiedzieć jaki związek powstał po dodaniu AKT i czy wartość iloczynu rozpuszczalności powstałego związku (jaki to związek) jest mniejsza czy większa od wartości iloczynu rozpuszczalności  $\text{PbCrO}_4$ .

## Pytania kontrolne

1. Podać definicję rozpuszczalności?
2. Co to jest iloczyn rozpuszczalności?
3. W jaki sposób można wyprowadzić wyrażenie na IR?
4. Jakie czynniki wpływają na strącenie osadów?
5. Jakie znaczenie praktyczne ma iloczyn rozpuszczalności?
6. W jakich warunkach i kiedy można porównać rozpuszczalności na podstawie wartości iloczynów rozpuszczalności?
7. Wyjaśnij na czym polega tzw. efekt solny?
8. Na czym polega strącenie frakcjonowane?
9. Czy można na podstawie wartości iloczynów rozpuszczalności porównać rozpuszczalność  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{PbI}_2$ ?
10. Określ zależność pomiędzy równowagą reakcji dysocjacji  $\text{H}_2\text{S}$  i rozpuszczalnością siarczków III i IV grupy analitycznej.

## Zadania

1. Jakie jest stężenie jonów fluorkowych w nasyconym roztworze  $\text{PbCl}_2$   $K_{\text{sp}} = 2,8 \cdot 10^{-9}$ ?
2. Czy powstanie osad  $\text{CaSO}_4$  jeżeli zmieszamy  $1 \text{ dm}^3$   $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$  z  $1 \text{ dm}^3$   $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ?
3. Oblicz rozpuszczalność  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi  $1,2 \cdot 10^{-14}$ ?
4. Czy powstanie osad po zmieszaniu  $25 \text{ ml}$   $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$  i  $25 \text{ ml}$   $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ?
5. Rozpuszczalność  $\text{AgBrO}_3$  wynosi  $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Oblicz  $K_{\text{sp}}$  dla  $\text{AgBrO}_3$ .
6. Ile gramów  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  rozpuści się w  $200 \text{ ml}$  roztworu, którego  $\text{pH} = 11,7$ ?
7. Ile gramów chromianu rozpuszcza się w  $100 \text{ ml}$  wody?
8. W  $100 \text{ ml}$  wody rozpuszcza się  $3 \cdot 10^{-7} \text{ g}$   $\text{AgI}$ . Obliczyć stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{I}^-$ , oraz wartość iloczynu rozpuszczalności.
9. Zmieszano równe objętości  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{BaCl}_2$  i  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
10. Czy powstanie osad  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  jeżeli rozpuszczalność tej soli wynosi  $1,6 \cdot 10^{-7}$ ?

## Literatura

T. Lipiec, Z. Szmal. Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej.

A. Bielański Chemia ogólna i nieograniczona

M.I.Sienko, R.A.Plane Chemia, podstawy i właściwości 1980

Z.Galus Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej.