

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ЛЕКЦИЯ 2, часть 2

**Химические равновесия в
растворах**

Лектор Семенова Ирина Николаевна



Факторы, влияющие на растворимость осадков

1. Концентрация ионов водорода

Растворимость осадков, образованных анионами слабых кислот, **увеличивается** с увеличением концентрации ионов водорода.



Равновесие сдвигается в сторону растворения осадка.





$$K_s(\text{MAn}) = [\text{M}^{2+}][\text{An}^{2-}]$$

При добавлении сильной кислоты в раствор над осадком An^{2-} связываются с ионами H^+ , образуя слабую двухосновную кислоту H_2An :



$$[\text{HAn}^-] = [\text{An}^{2-}][\text{H}^+] / K_{a(2)}$$

$$[\text{H}_2\text{An}] = [\text{HAn}^-][\text{H}^+] / K_{a(1)} = [\text{An}^{2-}][\text{H}^+]^2 / K_{a(1)} K_{a(2)}$$

Степень взаимодействия An^{2-} с H^+ характеризуется коэффициентом побочной реакции α_A



$$\alpha_{\text{An}} = C_{\text{An}} / [\text{An}^{2-}], \quad C_{\text{An}} = [\text{An}^{2-}] + [\text{HAn}^-] + [\text{H}_2\text{An}]$$

$$\alpha_{\text{An}} = 1 + [\text{H}^+] / K_{a(2)} + [\text{H}^+]^2 / K_{a(2)} K_{a(1)}$$

$$K_S = [\text{M}^{2+}] C_{\text{An}} / \alpha_{\text{An}} \quad S = [\text{M}^{2+}] = C_{\text{An}} \quad K_S = S^2 / \alpha_{\text{An}}$$

$$S(\text{MAn}) = [\text{M}^{2+}] = \sqrt{K_S(\text{MAn}) \cdot \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}(\text{H}_2\text{An})} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{An}) \cdot K_{a_2}(\text{H}_2\text{An})} \right]}$$

$$S(\text{AB}) = \sqrt{K_S(\text{AB}) \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \right)}$$



Пример: Рассчитать растворимость CaC_2O_4 в 0,01М растворе CH_3COOH . $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$

$$K_{a_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_{a_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-5};$$
$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

Растворимость осадка, представляющего собой соль слабой двухосновной кислоты, рассчитывают по формуле:

$$S(\text{MAn}) = [\text{M}^{2+}] = \sqrt{K_S(\text{MAn}) \cdot \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}(\text{H}_2\text{An})} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{An}) \cdot K_{a_2}(\text{H}_2\text{An})} \right]}$$



По соответствующей формуле находим концентрацию ионов водорода, создаваемую слабой уксусной кислотой:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{CH}_3\text{COOH} \cdot c(1/1\text{CH}_3\text{COOH}))} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Подставляем числовые данные в формулу для расчета растворимости:

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{(1,35 \cdot 10^{-3})}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(1,35 \cdot 10^{-3})^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right]} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Сравним полученную растворимость с растворимостью CaC_2O_4 в чистой воде:

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Таким образом, растворимость осадка оксалата кальция в уксусной кислоте увеличилась в

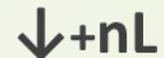
$$\frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-5}} = 5 \text{ раз.}$$



2. Реакции образования комплексов с ионами осадка

Растворимость осадков в присутствии веществ, образующих устойчивые комплексные соединения с ионами осадка, **увеличивается.**

Рассмотрим растворимость осадка АВ в присутствии лиганда L (для упрощения опустим заряды у А, В и L)



$$[B] = C_A = [A] + [AL] + [AL_2] + \dots + [AL_n]$$

$$\alpha_A = C_A / [A] = [A] + [AL] + [AL_2] + \dots + [AL_n] / [A] \quad \text{откуда} \quad [A] = C_A / \alpha_A$$

$$K_s = C_A [B] / \alpha_A \quad S = [B] = C_A$$

$$S = \sqrt{K_s \alpha_A}$$




$$\alpha_A = [A] + [AL] + [AL_2] + \dots + [AL_n] / [A]$$

$$\beta_1 = [AL] / [A][L]; \quad [AL] = \beta_1 [A][L]$$

$$\beta_2 = [AL_2] / [A][L]^2 \quad [AL_2] = \beta_2 [A][L]^2$$

$$\beta_n = [AL_n] / [A][L]^n \quad [AL_n] = \beta_n [A][L]^n$$

$$\alpha_A = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n$$

$$S(AB) = \sqrt{K_S(AB) \cdot (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n)}$$



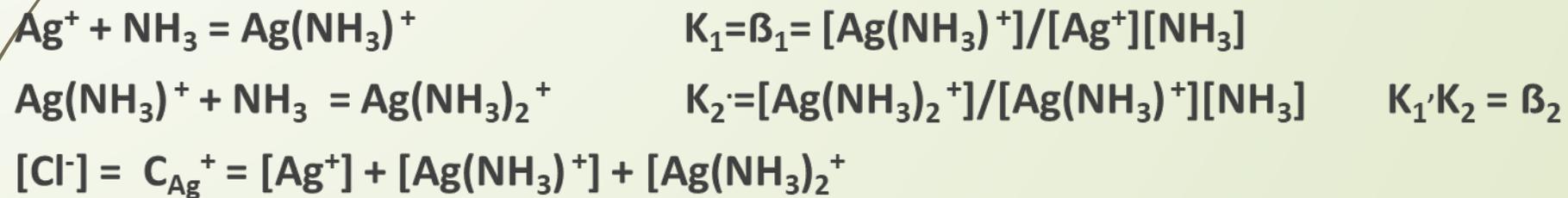
Пример. Сравнить растворимость AgCl в насыщенном растворе и в растворе аммиака с концентрацией 0,01 моль/л.

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad \beta_1 [\text{Ag}(\text{NH}_3)] = 1,6 \cdot 10^3 \quad \beta_2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = 1,1 \cdot 10^7$$

В насыщенном растворе:

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В растворе аммиака:



$$\alpha_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+} / [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}^+} / \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 1 + 1,6 \cdot 10^3 \cdot 0,01 + 1,1 \cdot 10^7 (0,01)^2 = 1,1 \cdot 10^3$$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Cl}^-] \frac{C_{\text{Ag}^+}}{\alpha_{\text{Ag}^+}} = S^2 / \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$S(\text{AgCl}) = C_{\text{Ag}^+} = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s \alpha_{\text{Ag}^+}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 1,1 \cdot 10^3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Таким образом, растворимость хлорида серебра в 0,01М растворе аммиака увеличилась в 35 раз по сравнению с его растворимостью в насыщенном растворе



3. Влияние одноименных с осадком ионов

Растворимость осадка в присутствии одноименных ионов **уменьшается**

Пример. Как изменится растворимость иодида серебра, если к его насыщенному раствору прибавить иодид калия до концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л? $K_S(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.



$$K_S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Рассчитаем растворимость иодида серебра в чистой воде:

$$S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \sqrt{K_S(\text{AgI})} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$





$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+](\text{I}^- + \text{I}^-_{\text{KI}}),$$

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+]\text{I}^-_{\text{KI}}$$

$$[\text{AgI}] = [\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{I}^-]_{\text{KI}}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль / л}$$

Таким образом, при введении в раствор над осадком иодида калия растворимость AgI уменьшается в $\frac{9,1 \cdot 10^{-8}}{8,3 \cdot 10^{-13}} = 1,1 \cdot 10^4$ раз.

В присутствии большого избытка одноименных ионов растворимость может увеличиваться или за счет солевого эффекта, или в результате химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений.



Например: При добавлении к раствору над осадком AgCl раствора KCl до концентрации 10^{-3} моль / л растворимость AgCl уменьшается. При увеличении концентрации KCl – увеличивается за счет образования растворимых хлоридных комплексов серебра. Поэтому при количественном определении серебра для полного осаждения берут 1,5- кратный избыток осадителя, не больше.

среда	растворимость
H_2O	
A	
B	



4. Влияние разноименных с осадком ионов

Присутствие разноименных с осадком ионов **увеличивает** растворимость осадка. Связано это с электростатическим взаимодействием между ионами, образующими осадок, и ионами постороннего электролита. Такие взаимодействия вызывают сдвиг равновесия в сторону растворения осадка. Электростатические влияния учитываются с помощью ионной силы. Для осадка АВ $K_s = [A][B]$.

При введении постороннего электролита $I \uparrow, \gamma \downarrow$.

$$K_s^{T/A} = \alpha_A \alpha_B = [A] \gamma_A [B] \gamma_B \quad S = \sqrt{\frac{K_s}{\gamma_A \gamma_B}}$$

Например, при увеличении $C(KNO_3)$ в растворе над осадком $BaSO_4$ от 0 до 0,02M растворимость $BaSO_4$ увеличивается в 2 раза



Протолитические равновесия

Теория Бренстеда-Лаури

Кислоты – вещества, способные отщеплять ионы водорода.

Основания – вещества, способные принимать ионы водорода.

Обе группы веществ получили название ***протолиты***, а их взаимодействие ***протолитическим***.

Кислоты: HCl , H_2SO_4 , NH_4^+ , HCO_3^-

Основания: NaOH , NH_3 , HCO_3^-



Вещества, способные при определенных условиях отдавать или

принимать ионы водорода, называются

амфипротонными или

амфолитами (HCO_3^-)



к-та

сопряженное
основание



основание

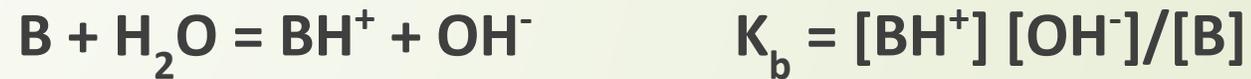
сопряженная
кислота

HAn / An^- ; B / BH^+ - сопряженные протолитические пары



к-та осн. сопр.к-та сопр.осн.





$$K_a K_b' = K_w$$

$$K_b K_a' = K_w$$

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_a'(\text{NH}_4^+) = K_w / K_b(\text{NH}_3) = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Чем сильнее кислота (основание), тем слабее сопряженное основание (кислота)

