Равновесия в гетерогенных системах

Г<u>етерогенные системы – это системы, состоящие из двух</u> или более фаз, разделенных поверхностью раздела.

$$A_{m}B_{n} = mA^{n+} + nB^{m-}$$
 осадок p-p p-p = $[A^{n+}]^{m}[B^{m-}]^{n} - произведе$

 $K_s(A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n - произведение растворимости$

Например,
$$K_s$$
 (BaSO₄) = 1,1·10⁻¹⁰ K_s (CaSO₄) = 2,5·10⁻⁵

Растворимость (S) — это концентрация ионов, образующих осадок, в его насыщенном растворе.

Для осадков типа AB: AB = Aⁿ⁺+ Bⁿ⁻ S(AB) = [Aⁿ⁺] = [Bⁿ⁻],
$$K_s(AB) = S^2$$
 S (AB) = $\sqrt{K_s}$ (AB)

Для осадков типа
$$A_m B_n$$
: $A_m B_n = m A^{n+} + n B^{m-}$
$$[A^{n+}] = m S, \quad [B^{m-}] = n S \qquad K_s (A_m B_n) = (m S)^m (n S)^n \qquad S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_S (A_m B_n)}{m^m \cdot n^n}}$$

Пример 1.

Какая из малорастворимых солей более растворима в воде: AgSCN или Ag_2CrO_4 и во сколько раз? $K_S(AgSCN) = 1,1\cdot 10^{-12};$ $K_S(Ag_2CrO_4) = 1,1\cdot 10^{-12}$

$$K_S(AgSCN) = 1,1.10^{-12};$$
 $K_S(Ag_2 CrO_4) = 1,1.10^{-12}$

Для AgSCN растворимость

$$S(AgSCN) = \sqrt{K_S(AgSCN)} = \sqrt{1, 1 \cdot 10^{-12}} \approx 1 \cdot 10^{-6}$$
 моль/л

Для Ag₂CrO₄ растворимость будет равна:

$$S(Ag_2CrO_4) = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(Ag_2CrO_4)}{1^{1}\cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,1\cdot 10^{-12}}{4}} \approx 1\cdot 10^{-4}$$
моль/л

$$S(AgSCN) < S(Ag_2CrO_4)$$

Зная растворимость осадка, можно рассчитать его произведение растворимости.

Пример 2.

В 1 л воды растворяется 0,0002212 г фосфата кальция. Рассчитайте $K_s(Ca_3(PO_4)_2)$. $M(Ca_3(PO_4)_2) = 310$ г/моль

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$X = \frac{0.0002212 \ \Gamma/\pi}{310 \ \Gamma/\text{МОЛЬ}} = 7,14 \cdot 10^{-7} \ \text{МОЛЬ}/\pi$$

$$[Ca^{2+}] = 3x, \quad [PO_4^{3-}] = 2x$$

$$K_s(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \ [PO_4^{3-}]^2 = (3x)^3(2x)^2 = 108x^5 = 108(7,14 \cdot 10^{-7})^5 = 2,0 \cdot 10^{-29}.$$

Пример 3.

Какой катион Mn²⁺ или Al³⁺ при прочих равных условиях будет осажден наиболее полно при действии раствора NaOH на раствор его соли ?

$$K_S(Mn(OH)_2)=1,9\cdot10^{-13}$$
 $K_S(Al(OH)_3)=1,0\cdot10^{-32}$

$$Mn(OH)_2 = Mn^{2+} + 2OH^-$$
 [Mn^{2+}] = x; [OH^-] = (2x); $K_S(Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = x \ 4x^2 = 4x^3$ $S(Mn(OH)_2) = x = \sqrt[3]{\frac{1.9 \cdot 10^{-13}}{4}} = 0.36 \cdot 10^{-4} \text{ моль/ л}$

$$AI(OH)_3 = AI^{3+} + 3OH^{-}$$
 [AI³⁺] = x; [OH⁻] = (3x);

$$K_S((Al(OH)_3) = [Al^{3+}][OH^-]^3 = x (3x)^3 = 27x^4$$

S ((Al(OH)₃) = x=
$$\sqrt[4]{\frac{1,0\cdot10^{-32}}{27}}$$
 = 0,45 ·10⁻⁴ моль/ л

 $Mn(OH)_2$

Влияние одноименных с осадком ионов

Равновесие смещается влево, т.е.в сторону образования осадка.

Растворимость осадка в присутствии одноименных с осадком ионов уменьшается.

Для количественного осаждения определяемого вещества применяют 1,5-кратный избыток осадителя.

Пример 4. Как изменится растворимость иодида серебра, если к его насыщенному раствору прибавить иодид калия до концентрации $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ? $K_s(AgI) = 8.3 \cdot 10^{-17}$.

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

Рассчитаем растворимость иодида серебра в чистой воде:

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

$$K_{S}(AgI) = [Ag^{+}]([I^{-}] + [I^{-}]_{KI}),$$

[I -] в насыщенном растворе ничтожно мала по сравнению с добавленной [I -], поэтому этой величиной можем пренебречь:

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

Таким образом, при введении в раствор иодида серебра иодида калия растворимость Agl уменьшается в $\frac{9,1\cdot10^{-8}}{8,3\cdot10^{-13}}$ = 1,1·10 4 раз.

Пример 5.

Как изменится концентрация ионов магния, если в насыщенном растворе магнийаммоний-фосфата концентрацию ионов аммония увеличить в 8 раз, а концентрацию фосфат-ионов – в 2 раза?

$$K_{S}(MgNH_{4}PO_{4}) = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

$$MgNH_{4}PO_{4} = Mg^{2+} + NH_{4}^{+} + PO_{4}^{3-},$$

$$K_{S}(MgNH_{4}PO_{4}) = [Mg^{2+}] [NH_{4}^{+}] [PO_{4}^{3-}]$$

$$[Mg^{2+}] = [NH_{4}^{+}] = [PO_{4}^{3-}] = x$$

$$x = \sqrt[3]{K_{S}(MgNH_{4}PO_{4})} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[NH_4^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 8 = 5,0 \cdot 10^{-4}$$
 моль/л; $[PO_4^{3-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_S(MgNH_4PO_4)}{[NH_4^+][PO_4^{3-}]} = \frac{2,5\cdot 10^{-13}}{5,0\cdot 10^{-4}\cdot 1,3\cdot 10^{-4}} = 3,8\cdot 10^{-6}$$
 моль/л

	Jan San San San San San San San San San S			
	среда	растворимость		
	H ₂ O			
	Α			
	Добавленный			
	ИОН			
	В			
	Добавленный			
X	ИОН			

Влияние разноименных с осадком ионов (ионной силы)

Для осадков типа AB
$$K_s^{\tau/A} = \alpha_A \alpha_B = [A][B] \Upsilon_A \Upsilon_B = K^c \Upsilon_A \Upsilon_B.$$

$$S(AB) = \sqrt{\frac{K_S(AB)}{\Upsilon_A \Upsilon_B}}$$

Пример 6. Рассчитать растворимость AgCl в 0,05M растворе KNO₃. $K_S(AgCl)$ = 1,78·10⁻¹⁰ . $Y_A = Y_B = 0,81$.

$$S(AB) = \sqrt{\frac{K_S(AgCl)}{\gamma_A\gamma_B}} = \sqrt{\frac{1,78\cdot10^{-10}}{0,81^2}} = 1,65\cdot10^{-5}$$
 моль/л.

Растворимость осадков в присутствии ионов водорода

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

(Вывод формулы в лекции № 2)

Пример 7. Рассчитать растворимость CaC_2O_4 в 0,01М растворе HCl.

$$K_S(CaC_2O_4) = 2, 3 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{a_1}(H_2C_2O_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_{a_2}(H_2C_2O_4) = 5,4 \cdot 10^{-5};$$

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

$$S(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}] = \sqrt{K_S(CaC_2O_4) \cdot \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a_2}(H_2C_2O_4)} + \frac{[H^+]^{-2}}{K_{a_1}(H_2C_2O_4) \cdot K_{a_2}(H_2C_2O_4)}\right]}$$

 $S(CaC_2O_4) = \sqrt{2, 3 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{(10^{-2})}{5,6 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-2})^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}\right]} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Сравним полученную растворимость с растворимостью CaC₂O₄ в чистой воде:

$$S(CaC_2O_4) = \sqrt{2, 3\cdot 10^{-9}} \approx 4, 5\cdot 10^{-5}$$
 моль/л

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

$$\frac{7,1\cdot10^{-4}}{4.5\cdot10^{-5}} = 15,7$$
 pasa

Влияние реакций образования комплексов с ионами осадка

$$AB = A + B$$

$$\downarrow + nL$$

$$AL_n$$

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

(Вывод формулы в лекции № 2)

Пример 8. Сравнить растворимость AgCl в насыщенном растворе и в растворе аммиака с концентрацией 0,01 моль/л.

$$K_s(AgCI) = 1,1.10^{-10}$$

$$B_1 = 1,6.10^3$$

$$B_2 = 1,1\cdot10^7$$

В насыщенном растворе:

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

В растворе аммиака:

$$Ag^+ + NH_3 = Ag(NH_3)^+$$
 $K_1 = G_1 = [Ag(NH_3)^+]/[Ag^+][NH_3]$ $Ag(NH_3) + NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ $K_2 = [Ag(NH_3)^+]/[Ag(NH_3)^+][NH_3]$ $K_1'K_2 = G_2$ Место для уравнения.

$$C_{Ag} = [Ag] + [Ag(NH_3)] + [Ag(NH_3)_2]$$

 $\alpha_{Ag} = \frac{{}^{C}Ag}{[Ag]} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2$

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

$$S = \sqrt{K_s(AgCl)} \alpha_{Ag} = \sqrt{K_s(AgCl)(1 + B_1[NH_3] + B_2[NH_3]^2} = \sqrt{K_s(AgCl)(1 + B_1[NH_3] + B_2[NH_3]^2}$$

$$\sqrt{1,1^{-10}(1+1,6\cdot10^3(10^{-2})+1,1\cdot10^7(10^{-4})}) =$$

$$=3,3\cdot10^{-4}$$
 моль /л

Условие образования осадков

Осадок образуется, если $C_A \cdot C_B > K_s(AB)$

 $C_{A} \cdot C_{B} = \Pi \Pi$ – ионное произведение концентраций.

 $И\Pi > K_s(AB)$ – осадок выпадает $И\Pi < K_s(AB)$ – осадок не образуется

Пример 9.

Образуется ли осадок $Cd(OH)_2$ в растворе, содержащем 1,5·10⁻³ моль/л $CdCl_2$ и 5·10⁻⁵ моль/л NaOH? $K_s(Cd(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-14}$.

 $[Cd^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [OH^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

 $\mathbf{M}\Pi = [\mathbf{Cd}^{2+}][\mathbf{OH}^{-}]^2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-5})^2 = 3,75 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$

 $U\Pi > K_s(Cd(OH)_2)$ Осадок образуется

Пример 10.

При какой концентрации ионов алюминия будет образовываться осадок гидроксида алюминия из раствора с рН = 6?

$$K_S(AI(OH)_3) = 1.10^{-32}$$
.

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-6}$$
 моль/л; $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л $K_s(Al(OH)_3) = [Al^{3+}][OH^-]^3$

$$[Al^{3+}] = \frac{K_s(Al(OH)3)}{[OH^-]^3} = \frac{1 \cdot 10^{-32}}{(10^{-8})^3} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Задача 1.

В растворе над каким осадком концентрация ионов серебра будет больше: Ag₂C₂O₄ или AgCl? Ответ подтвердите расчетами.

$$K_s(Ag_2C_2O_4)=3,5\cdot10^{-11};$$
 $K_s(AgCI)=1,78\cdot10^{-10}.$

Задача 2.

В насыщенном растворе сульфата бария концентрация ионов бария увеличена в 10 раз. Рассчитайте концентрацию сульфатионов.

$$K_s(BaSO_4) = 1,1.10^{-10}$$
.