Равновесия в гетерогенных системах

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

$$A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$$

осадок р-р р-р

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

Например, $K_s(BaSO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ $K_s(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$

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

Для осадков типа AB: $AB = A^{n+} + B^{n-}$

$S(AB) = [A^{n+}] = [B^{n-}]$, $K_s(AB) = S^2$ $S(AB) = \sqrt{K_s}(AB)$

Для осадков типа A_mB_n : $A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$

$[A^{n+}] = mS$, $[B^{m-}] = nS$ $K_s(A_mB_n) = (mS)^m(nS)^n$ $S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_S(A_mB_n)}{m^m \cdot n^n}}$

Пример 1.

Какая из малорастворимых солей более растворима в воде: AgSCN или Ag_2CrO_4 и во сколько раз?

$K_S(AgSCN) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$; $K_S(Ag_2CrO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$

Для AgSCN растворимость

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

Для Ag_2CrO_4 растворимость будет равна:

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

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

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

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

$$X = \frac{0{,}0002212 \text{ г/л}}{310 \text{ г/моль}} = 7{,}14 \cdot 10^{-7} \text{ моль/ л}$$

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

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

Пример 3.

Какой катион Mn^{2+} или Al^{3+} при прочих равных условиях будет осажден наиболее полно при действии раствора NaOH на раствор его соли ?

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

$Mn(OH)_2 = Mn^{2+} + 2OH^-$ $[Mn^{2+}] = x;$ $[OH^-] = (2x);$

$K_S(Mn(OH)_2) = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = x\ 4x^2 = 4x^3$

$S\ (Mn(OH)_2) = x = \sqrt[3]{\frac{1,9\cdot10^{-13}}{4}} = 0,36\cdot10^{-4}$ моль/ л

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

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

$S\ ((Al(OH)_3) = x = \sqrt[4]{\frac{1,0\cdot10^{-32}}{27}} = 0,45\cdot10^{-4}$ моль/ л

$Mn(OH)_2$

Влияние одноименных с осадком ионов

$$\underline{AB = A + B}$$

$$+$$

$$B$$

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 ? $K_S(AgI) = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$.

$$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$$

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

Рассчитаем растворимость иодида серебра в чистой воде:

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

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

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

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

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

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

Пример 5.

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

$K_S(MgNH_4PO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$

$$MgNH_4PO_4 = Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-},$$

$$K_S(MgNH_4PO_4) = [Mg^{2+}]\ [NH_4^+]\ [PO_4^{3-}]$$

$$[Mg^{2+}] = [NH_4^+] = [PO_4^{3-}] = x$$

$$x = \sqrt[3]{K_S(MgNH_4PO_4)} = \sqrt[3]{2{,}5 \cdot 10^{-13}} = 6{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

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

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

среда	растворимость
H_2O	
A Добавленный ион	
B Добавленный ион	

- **Влияние разноименных с осадком ионов (ионной силы)**

Для осадков типа АВ $K_s^{т/д} = \alpha_A \alpha_B = [A][B]\gamma_A \gamma_B = K^c \gamma_A \gamma_B$.

$$S(AB) = \sqrt{\frac{K_S(AB)}{\gamma_A \gamma_B}}$$

Пример 6. Рассчитать растворимость AgCl в 0,05М растворе KNO_3.
$K_S(AgCl) = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$. $\gamma_A = \gamma_B = 0{,}81$.

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

Растворимость осадков в присутствии ионов водорода

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

(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:

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

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

Сравним полученную растворимость с растворимостью CaC_2O_4 в чистой воде:

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

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

$$\frac{7,1 \cdot 10^{-4}}{4,5 \cdot 10^{-5}} = 15,7 \text{ раза}$$

Влияние реакций образования комплексов с ионами осадка

$$AB = A + B$$
$$\downarrow +nL$$
$$AL_n$$

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

(Вывод формулы в лекции № 2)

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

$K_s(AgCl) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ $\beta_1 = 1{,}6 \cdot 10^{3}$ $\beta_2 = 1{,}1 \cdot 10^{7}$

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:

$Ag^+ + NH_3 = Ag(NH_3)^+$ $K_1=\beta_1= [Ag(NH_3)^+]/[Ag^+][NH_3]$

$Ag(NH_3) + NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ $K_2 = [Ag(NH_3)^+_2/[Ag(NH_3)^+][NH_3]$ $K_1 \cdot K_2 = \beta_2$ Место для уравнения.

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

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

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

$$S = \sqrt{K_s(AgCl)}\ \alpha_{Ag} = \sqrt{K_s(AgCl)(\ 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2\ )} =$$

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

$$= 3,3 \cdot 10^{-4}$$ моль /л

Условие образования осадков

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

$C_A \cdot C_B$ = ИП – ионное произведение концентраций.

ИП> $K_s(AB)$ – осадок выпадает

ИП< $K_s(AB)$ – осадок не образуется

Пример 9.

Образуется ли осадок $Cd(OH)_2$ в растворе, содержащем $1,5\cdot10^{-3}$ моль/л $CdCl_2$ и $5\cdot10^{-5}$ моль/л NaOH?
$K_s(Cd(OH)_2) = 2,2\cdot10^{-14}$.

$[Cd^{2+}] = 1,5\cdot10^{-3}$ моль/л ; $[OH^-] = 5\cdot10^{-5}$ моль/л

ИП = $[Cd^{2+}][OH^-]^2 = 1,5\cdot10^{-3} \cdot (5\cdot 10^{-5})^2 = 3,75\cdot10^{-12}$ моль/л

ИП > $K_s(Cd(OH)_2)$

Осадок образуется

Пример 10.

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

$K_S(Al(OH)_3) = 1 \cdot 10^{-32}$.

$[H^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ 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: $Ag_2C_2O_4$ или AgCl? Ответ подтвердите расчетами.

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

Задача 2.

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

$K_S(BaSO_4) = 1,1\cdot10^{-10}$.