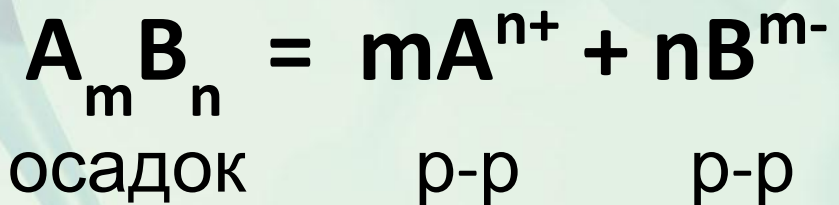


Равновесия в гетерогенных системах

Гетерогенные системы – это системы, состоящие из двух или более фаз, разделенных поверхностью раздела.



$K_s(A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ – 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 : $AB = A^{n+} + B^{n-}$

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

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

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

Пример 1.

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

$$K_S(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}; \quad K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Для AgSCN растворимость

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

Для Ag_2CrO_4 растворимость будет равна:

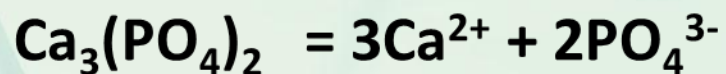
$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{AgSCN}) < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

Зная растворимость осадка, можно рассчитать его произведение растворимости.

Пример 2.

В 1 л воды растворяется 0,0002212 г фосфата кальция. Рассчитайте $K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$.
 $M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310 \text{ г/моль}$



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

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2x$$

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 (2x)^2 = 108x^5 = 108(7,14 \cdot 10^{-7})^5 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

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 ?

$$K_S(Mn(OH)_2) = 1,9 \cdot 10^{-13}$$

$$K_S(Al(OH)_3) = 1,0 \cdot 10^{-32}$$



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

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

$$S(Mn(OH)_2) = x = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{4}} = 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$



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

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

$$S(Al(OH)_3) = x = \sqrt[4]{\frac{1,0 \cdot 10^{-32}}{27}} = 0,45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$Mn(OH)_2$

Влияние одноименных с осадком ионов



+

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



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

Рассчитаем растворимость иодида серебра в чистой воде:

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

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

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

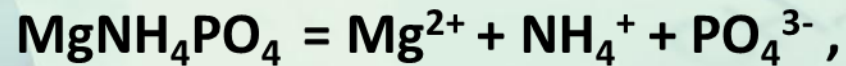
$$K_S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]_{\text{KI}}$$
$$S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] = \frac{K_S(\text{AgI})}{[\text{I}^-]_{\text{KI}}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль / л}$$

Таким образом, при введении в раствор 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?

$$K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-13}$$



$$K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{NH}_4^+] = [\text{PO}_4^{3-}] = x$$

$$x = \sqrt[3]{K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 8 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)}{[\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{-4}} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

среда	растворимость
H₂O	
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 KNO₃.

$K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$. $\gamma_A = \gamma_B = 0,81$.

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

Растворимость осадков в присутствии ионов водорода

$$S(AB) = \sqrt{K_s(AB) \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a3}K_{a2}K_{a1}}\right)}$$

(Вывод формулы в лекции № 2)

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

$$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{a_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_{a_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-5};$$

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

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \right]}$$

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left[1 + \frac{(10^{-2})}{5,6 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-2})^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right]} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

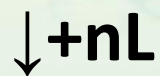
Сравним полученную растворимость с растворимостью CaC_2O_4 в чистой воде:

$$S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} \approx 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

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



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

(Вывод формулы в лекции № 2)

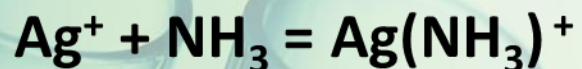
Пример 8. Сравнить растворимость AgCl в насыщенном растворе и в растворе аммиака с концентрацией $0,01$ моль/л.

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

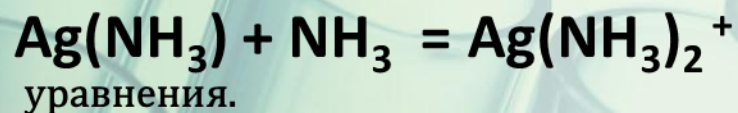
В насыщенном растворе:

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

В растворе аммиака:



$$K_1 = \beta_1 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]$$



$$K_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]$$

$$K_1 \cdot K_2 = \beta_2$$

Место для

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

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}]} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$$

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

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

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

$$= 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Условие образования осадков

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

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

$\text{ИП} > K_s(AB)$ – осадок выпадает

$\text{ИП} < K_s(AB)$ – осадок не образуется

Пример 9.

Образуются ли осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в растворе, содержащем $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л CdCl_2 и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л NaOH ?

$$K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-14}.$$

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

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

$$\text{ИП} > K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)$$

Осадок образуется

Пример 10.

При какой концентрации ионов алюминия будет образовываться осадок гидроксида алюминия из раствора с $\text{pH} = 6$?

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

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{1 \cdot 10^{-32}}{(10^{-8})^3} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Задача 1.

В растворе над каким осадком концентрация ионов серебра будет больше: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или AgCl ? Ответ подтвердите расчетами.

$$K_s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3,5 \cdot 10^{-11}; \quad K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 2.

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

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