



Лекция 8

ГЕТЕРОГЕННОЕ ИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ. РЕАКЦИИ ОБМЕНА



Содержание

- Гетерогенное равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита. Произведение растворимости
- Влияние на растворимость электролита введения одноименных ионов
- Условие образования и растворения осадка
- Реакции обмена в растворах электролитов



Произведение растворимости

- Гетерогенное равновесие в насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита $K_m A_n$ между осадком электролита и его ионами в растворе



- Константа данного равновесия – произведение растворимости (ПР)

$$ПР = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

$[K^{n+}]^m$, $[A^{m-}]^n$ – равновесные концентрации ионов, моль/л

m и n – стехиометрические коэффициенты

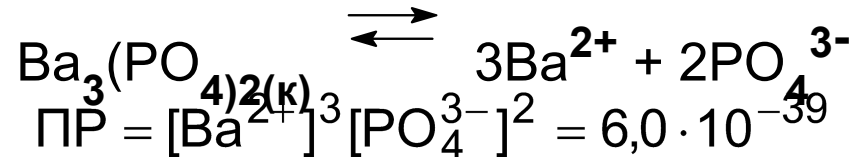
В справочных таблицах приведены значения ПР



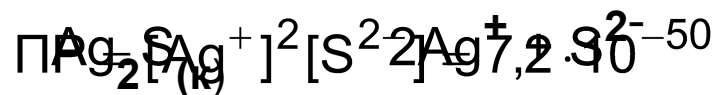
Значения ПР малорастворимых электролитов при 25⁰С

В насыщенном растворе сильного малорастворимого электролита произведение равновесных молярных концентраций катионов и анионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре есть величина постоянная

- Для фосфата бария



- Для сульфида серебра (I)



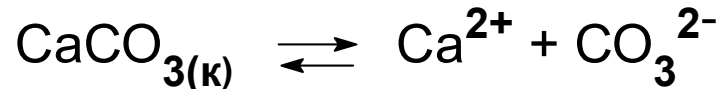


Расчет растворимости CaCO_3

Обозначим S – растворимость карбоната кальция, моль/л

S' – растворимость карбоната кальция, г/л

Равновесие в насыщенном растворе карбоната кальция



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$$

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2 \quad \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,4 \cdot 10^{-9}$$



$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{4,4 \cdot 10^{-9}} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

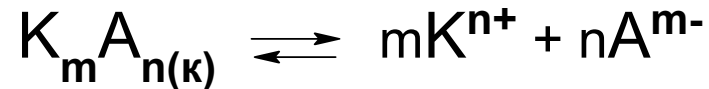
Растворимость S' (г/л) связана с растворимостью S (моль/л)

$$S' = S \cdot M_{\text{CaCO}_3} \quad M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ г/моль} \quad S' = 6,6 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$



Соотношение растворимости и ПР

Для малорастворимого электролита $K_m A_n$, растворимость которого S



- Концентрации ионов (моль/л)

$$[K^{n+}] = mS \quad [A^{m-}] = nS$$

- Произведение растворимости

$$ПР = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n}$$

- Растворимость (моль/л)

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ПР}{m^m n^n}}$$



Расчет растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Ag_2S

- Растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($m = 3, n = 2$)

$$S = 3+2 \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{3^3 2^2}} = 5 \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}} = 5 \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л}$$

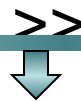
- Растворимость Ag_2S ($m = 2, n = 1$)

$$S = 2+1 \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{2^2}} = 3 \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = 3 \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-50}}{4}} = 2,6 \cdot 10^{-17} \text{ моль / л}$$

Для одготипных по составу веществ по значениям ПР можно сравнивать растворимость

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 7,2 \cdot 10^{-50}$$



сульфат серебра (I), растворим значительно лучше, чем
сульфид серебра (I)



Влияние на растворимость электролита введения одноименных ионов

Если в равновесную систему



добавить

сильный электролит KB,
содержащий одноименные
ионы K^{n+}

ИЛИ

сильный электролит MA,
содержащий одноименные
ионы A^{m-}



повышается концентрация ионов K^{n+} или A^{m-}

равновесие смещается в сторону образования осадка

←
Введение в раствор одноименных ионов приводит
к уменьшению растворимости электролита



Расчет растворимости CdCO_3



- Растворимость карбоната кадмия

$$S = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CdCO}_3}} = \sqrt{5,2 \cdot 10^{-12}} = 2,28 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

- Расчет растворимости карбоната кадмия в 0,1М растворе Na_2CO_3

Концентрация карбонат-ионов

в насыщенном растворе карбоната кадмия

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S = 2,28 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

в присутствии карбоната натрия $[\text{CO}_3^{2-}]' \approx 2,28 \cdot 10^{-6} + 0,1 \approx 0,1 \text{ моль/л}$

Концентрация ионов кадмия в присутствии карбоната натрия $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CdCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]'} = \frac{5,2 \cdot 10^{-12}}{0,1} = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$

$$S' = [\text{Cd}^{2+}]' = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

- Растворимость карбоната кадмия в 0,1М растворе Na_2CO_3



Условие выпадения и растворения осадка

Используя значение $ПР$, можно определить возможность образования или растворения осадка в растворе заданного состава

Произведение молярных концентраций ионов
малорастворимого сильного электролита

в заданном
растворе – $ПК$

в насыщенном
растворе – $ПР$

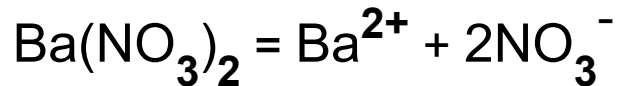
$ПК > ПР$ – раствор пересыщенный – образуется осадок
 $ПК < ПР$ – раствор ненасыщенный – осадок не образуется

Когда система уже содержит осадок, и создают условия, при которых $ПК < ПР$ (например, разбавляют раствор), осадок частично или полностью растворяется



Определение возможности образования осадка BaSO_4

Определите, образуется ли осадок BaSO_4 при сливании равных объемов 0,001 М растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4
 $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$



Концентрации ионов

в исходных растворах

$$C_{\text{Ba}^{2+}} = C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 0,001 \text{ моль / л}$$


$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,001 \text{ моль / л}$$

после сливания ($V \uparrow$ в 2 раза)

$$C'_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,001}{2} = 0,0005 \text{ моль / л}$$

$$C'_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,001}{2} = 0,0005 \text{ моль / л}$$

$$\text{ПК} = C'_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C'_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0005 \cdot 0,0005 = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

$\text{ПК} > \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$ }  осадок сульфата бария
 образуется
 $2,5 \cdot 10^{-7} > 1,1 \cdot 10^{-10}$



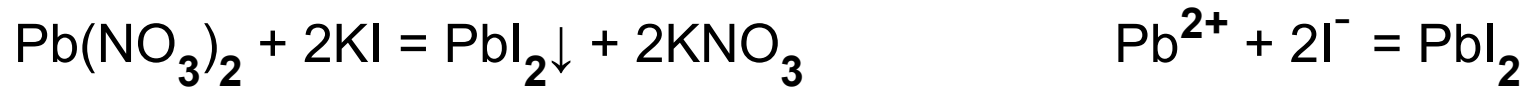
Реакции обмена в растворах электролитов

- **Обменные реакции** (реакции обмена) – реакции в растворах электролитов, в ходе которых не изменяются степени окисления элементов
- Обменные реакции протекают практически необратимо, если в результате образуются малорастворимые, газообразные вещества или слабые электролиты.
- Сущность происходящих в растворе процессов выражают **ионными уравнениями**. В ионных уравнениях учитывают растворимость и относительную степень диссоциации электролитов
- При составлении ионных уравнений **в виде ионов записывают только растворимые сильные электролиты**. Все остальные вещества (неэлектролиты, слабые или малорастворимые электролиты) записывают в молекулярной форме



Примеры необратимых реакций обмена

- Образование малорастворимого вещества (осадка)



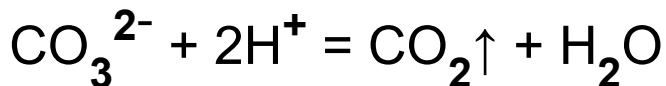
- Образование газообразного вещества



- Образование слабых электролитов



- Образование соединения, которое распадается на газообразное вещество и слабый электролит



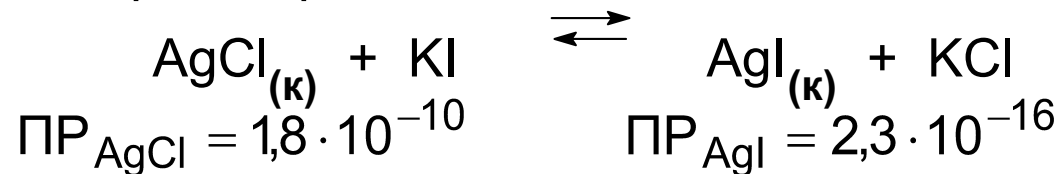
- Образование комплексного соединения



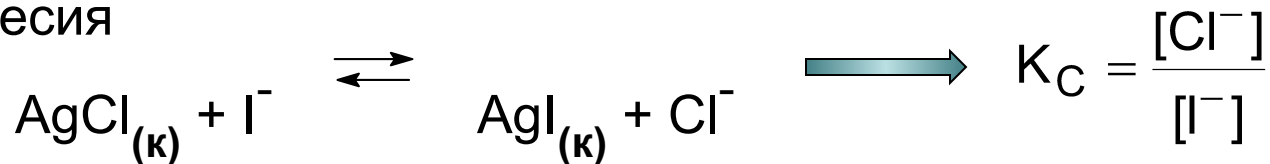


Направление реакции обмена

- Реакции, в которых исходные вещества и продукты реакции содержат малорастворимые соединения, должны быть обратимыми



- Направление реакции можно определить по значению константы равновесия



Умножаем числитель и знаменатель на $[\text{Ag}^+]$

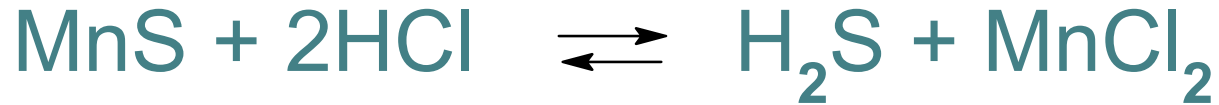
$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{2,3 \cdot 10^{-16}} = 7,8 \cdot 10^5$$

$K_c \gg 1$ \longrightarrow данная реакция практически необратимо протекает в прямом направлении





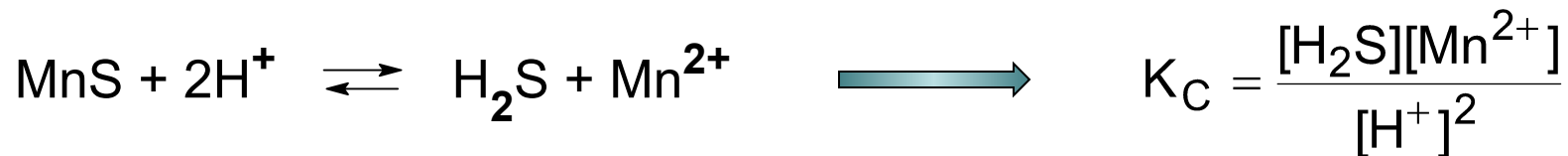
Определение направления реакции



$$\text{ПР}_{\text{MnS}} = 1,1 \cdot 10^{-13}$$

$$K_1^{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2^{\text{H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-13}$$



После умножения на $[\text{S}^{2-}]$ и перегруппировки

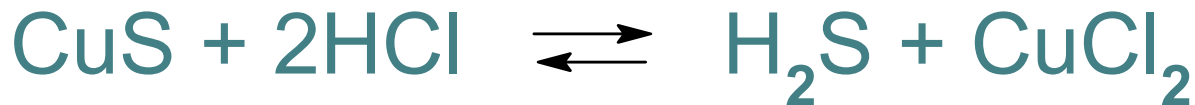
$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} \cdot [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \cdot \frac{1}{K_1^{\text{H}_2\text{S}} K_2^{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$K_C = \frac{\text{ПР}_{\text{MnS}}}{K_1^{\text{H}_2\text{S}} K_2^{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-13}} = 9,2 \cdot 10^6$$

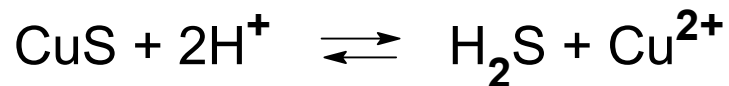
$K_C \gg 1$ – равновесие сильно смещено в сторону прямой реакции, реакция практически необратима $\text{MnS} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + \text{MnCl}_2$



Определение направления реакции.



$$\text{ПР}_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36} \quad K_1^{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad K_2^{\text{H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-13}$$



$$K_C = \frac{\text{ПР}_{\text{CuS}}}{K_1^{\text{H}_2\text{S}} K_2^{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-36}}{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-13}} = 5,3 \cdot 10^{-16}$$

$K_C \ll 1$ – равновесие сильно смещено в сторону обратной реакции, которая идет практически необратимо



Реакции, в которых исходные вещества и продукты реакции содержат малорастворимые или слабые электролиты, идут в сторону образования более слабых и менее растворимых электролитов



Заключение

- Константу равновесия в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита между осадком электролита и его ионами в растворе называют произведением растворимости
- Обменные реакции (реакциями обмена) - реакции в растворах электролитов, в ходе которых не изменяются степени окисления элементов
- Обменные реакции протекают практически необратимо, если в результате образуются малорастворимые, газообразные вещества или слабые электролиты.
- Реакции, в которых исходные вещества и продукты реакции содержат малорастворимые или слабые электролиты, идут в сторону образования более слабых и менее растворимых электролитов



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Лидин Р.А. Задачи по общей и неорганической химии. - М.: ВЛАДОС, 2004