

Лекция №5

Применение закона действующих масс к гетерогенным равновесиям. Ионное произведение растворимости

Для студентов 2 курса фармацевтического факультета



С.Н.Дильмагамбетов

Профессор кафедры химических дисциплин
ЗКГМУ им. Марата Оспанова

Гетерогенные равновесия в аналитической ХИМИИ

Гомогенная система – это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной).

Гетерогенная система – это система, состоящая из нескольких фаз, например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т.д.

Гетерогенной равновесие – это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает $\sim 10^{-2}$ моль/дм³, обычно считают малорастворимыми.

Растворимость - концентрация насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре.

Факторы, влияющие на растворимость

- природа электролита;
- природа растворителя;
- температура;
- давление;
- присутствие в растворе других электролитов;
- присутствие различных веществ.

Классификация растворов по признаку растворимости



Ненасыщенный раствор: при данной температуре находится меньше растворимого вещества, чем в его насыщенном растворе



Насыщенный раствор: при данной температуре вещество больше не растворяется



Пересыщенный раствор: в растворенном состоянии больше вещества, чем его в насыщенном растворе

В аналитической химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов:

- 1.Осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза).



- 2.Две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.



В обеих контактирующих жидких фазах растворен молекулярный йод I_2 , вследствие чего жидкая органическая фаза окрашена в фиолетовый цвет (основная часть йода содержится в жидкой органической фазе) а водная – в желтый.

В гетерогенной системе при постоянной температуре рано или поздно самопроизвольно достигается состояние равновесия.

Произведение активностей

В аналитической химии большое значение имеют гетерогенные системы "осадок - насыщенный раствор".

Совершенно нерастворимых веществ не существует, поэтому если в растворе образовался осадок, то жидкость над раствором представляет насыщенный раствор данного малорастворимого электролита.

Раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой, называется *насыщенным*.



Скорость прямой реакции $V_1 = k_1 a(\text{BaSO}_4)$;

Скорость обратной реакции $V_2 = k_2 a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$;

В момент динамического равновесия:

$$V_1 = V_2; \quad k_1 a(\text{BaSO}_4) = k_2 a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

Преобразуем это равенство

$$k_1 / k_2 = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{BaSO}_4).$$

$k_1 / k_2 = \text{const}$, $a(\text{BaSO}_4) = \text{const}$ (осадок малорастворим).

$$a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{PP}_a(\text{BaSO}_4).$$

PP_a – произведение активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Так как $a = C \cdot f$,

$$\text{PP}_a(\text{BaSO}_4) = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] \cdot f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-}),$$

$[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Ba}^{2+}]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе, их произведение представляет собой ПР концентрационную ($\text{ПР} = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]$); f – коэффициент активности ионов. Отсюда:

$$\text{ПР}_a(\text{BaSO}_4) = \text{ПР}(\text{BaSO}_4) \cdot f(\text{Ba}^{2+}) \cdot f(\text{SO}_4^{2-}).$$

В насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов очень малы и силы межйонного взаимодействия практически отсутствуют. Поэтому без заметной погрешности можно считать, $f(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{SO}_4^{2-}) = 1$. Тогда:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}].$$

При нулевой ионной силе численные значения ПР и ПР_a совпадают.

При постоянной ионной силе величина ПР может быть использована для проведения строгих расчетов в системе "насыщенный раствор - осадок".

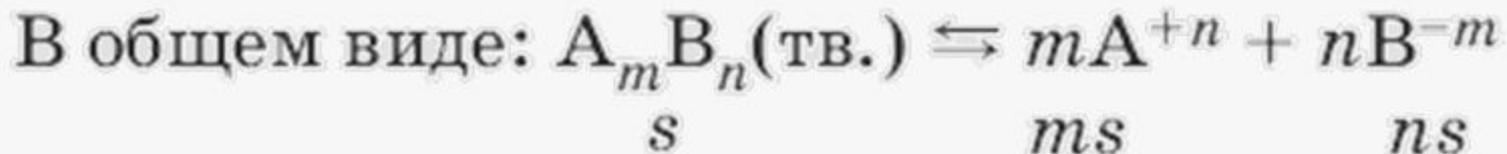
Правило произведения растворимости

Правило произведения растворимости (ПР) сформулировал В. Нернст (1889), применив закон действующих масс к выпадению осадка электролита из его насыщенного раствора.

Правило ПР гласит, что *произведение концентраций (активностей) ионов малорастворимой соли в ее насыщенном растворе есть величина постоянная при постоянной температуре.*

Произведение растворимости равно константе равновесия реакции, равно произведению молярных концентраций ионов участвующих в равновесии каждая из которых введена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

Правило произведения растворимости



$$K_s(A_m B_n) = [A^{+n}]^m \cdot [B^{-m}]^n = (ms)^m (ns)^n =$$

$$= m^m n^n s^{m+n}$$

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}}$$

Тип осадка	Молярная растворимость. S
1. Кат ₃ Ан ₂	1. $S = \sqrt{PP/4}$
2. Кат ²⁺ Ан ₂ ⁻	2. $S = \sqrt{PP}$
3. Кат ₂ ²⁺ Ан ⁴⁻	3. $S = \sqrt[5]{PP/108}$
4. Кат ³⁺ Ан ³⁻	4. $S = \sqrt[3]{PP/4}$



Раствор, где $[\text{B}^+]\cdot[\text{A}^-] = \text{ПР}$, называется *насыщенным раствором*.

Раствор, в котором $[\text{B}^+]\cdot[\text{A}^-] < \text{ПР}$, – *ненасыщенный*.

Раствор, в котором $[\text{B}^+]\cdot[\text{A}^-] > \text{ПР}$, – *перенасыщенный*.

ПР легко вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре.

На основании величин ПР, приведенных в справочной литературе, и правила произведения растворимости можно определить следующие показатели:

1. Растворимость вещества.
2. Условия образования осадка.
3. Порядок дробного (фракционного) осаждения.

ПР легко вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре.

Пример 1. Растворимость CaCO_3 равна 0,0069 или $6,9 \cdot 10^{-3}$ г/л. Найти ПР(CaCO_3).

Решение. Выразим растворимость в молях:

$$S(\text{CaCO}_3) = (6,9 \cdot 10^{-3}) / 100,09 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ г/моль}.$$



Так как каждая молекула CaCO_3 дает при растворении по одному иону Ca^{2+} и CO_3^{2-} , то $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, следовательно,

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Зная величину ПР, можно в свою очередь вычислить растворимость вещества в моль/дм³ или г/л.

Пример 2. Произведение растворимости $\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = 2,2 \cdot 10^{-8}$

Чему равна растворимость PbSO_4 ?

Решение. Обозначим растворимость PbSO_4 через x моль/дм³.



Перейдя в раствор, x моль PbSO_4 дадут x моль ионов Pb^{2+} и x моль ионов SO_4^{2-} , т.е.: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$.

$$\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x^2.$$

Отсюда

$$x = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль / дм}^3.$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в г/л, найденную величину умножим на молярную массу, после чего получим:

$$s = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303,2 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Условия образования и растворения осадков

Если ионное произведение малорастворимого электролита превысит ПР, то произойдет образование осадка и концентрация ионов в растворе над ним уменьшится до таких значений, которые удовлетворяли бы правилу ПР.

Для образования осадков необходимо превышение величины произведения концентрации ионов малорастворимого электролита над величиной ПР.

Пример 3. Произойдет ли выпадение осадка при смешении одинаковых объемов 0,02 М растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 После смешения

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3 \\ [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] &> \text{ПР}(\text{BaSO}_4) \\ 1,0 \cdot 10^{-4} &> 1,1 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

осадок образуется.

Порядок дробного (фракционного) осаждения

Пример 4. В какой последовательности будут осаждаться галогениды при действии на смесь галогенидов нитрата серебра?

При наличии в растворе смеси галогенидов обрабатываем его раствором AgNO_3 , подкисленным азотной кислотой. При этом протекают следующие химические реакции:



Исходя из условия образования осадков, можно отметить, что в первую очередь превышает значение произведения концентраций над $\text{ПР}(\text{AgI})$ как величиной наименьшей в этом ряду, т.е. в первую очередь будет выпадать осадок AgI , затем – AgBr и далее – AgCl . Порядок растворения смеси этих осадков (например, при обработке его раствором аммиака) будет обратным.

Можно сравнивать значения ПР только однотипных электролитов. Если электролиты не однотипны, то для определения порядка осаждения или растворения необходимо сравнивать не величины ПР, а значения растворимости этих осадков.

Пример 4. Определить последовательность осаждения Cl^- и CrO_4^{2-} при действии на них раствора AgNO_3



$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$



$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-12} / 4} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

В первую очередь осаждаются Cl^- ионы, а затем – CrO_4^{2-} ионы.

Условия, влияющие на растворимость

Для уменьшения растворимости вещества необходимо ввести в раствор ионы, одноименные с осадком.

Пример 5. Во сколько раз растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 в 0,1 М растворе оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в воде?

Решение. Обозначив концентрацию соли в насыщенном растворе через s (моль/дм³), находим растворимость оксалата кальция в воде :

$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 = 2 \cdot 10^{-9},$$

$$s^0 = \sqrt{\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Находим растворимость этой соли в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. $[\text{Ca}^{2+}] = s$. $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (0,1 + s)$. Поскольку $s \ll 0,1$, величиной s по сравнению с 0,1 можно пренебречь и считать, что $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1$ моль/дм³. Тогда можно записать:

$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9} = 0,1 \cdot s.$$

Отсюда

$$s = 2 \cdot 10^{-9} / 0,1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, в присутствии оксалата аммония растворимость CaC_2O_4 уменьшилась в $4,5 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 10^{-8}) = 2200$ раз.