

Теория процессов осаждения


$$v_2$$

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} = \text{const}$$

$$K_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

В общем виде:



Термодинамическая константа равновесия:

$$K^0 = \frac{a_M^p \cdot a_X^g}{a_{Mp \cdot Xg}}$$

$$a_{Mp \cdot Xg}$$

Произведение растворимости ПР (константа растворимости):

$$K^0 \cdot a_{Mp \cdot Xg} = a_M^p \cdot a_X^g = K_s^0$$

Активность иона:

$$a_{\text{ион}} = f \cdot C$$

Ионная сила раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2$$

$\mu \rightarrow 0, f = 1, a \approx C$ – только для разбавленных растворов

$PR = C_M^p \cdot C_X^g = [M]^p \cdot [X]^g$ – концентрационное
произведение растворимости.

Связь между термодинамическим и концентрационным
произведением растворимости:

$$K_s^0 = a_M^p \cdot a_X^g = C_M^p \cdot f_M^p \cdot C_X^g \cdot f_X^g = C_M^p \cdot C_X^g \cdot f_M^p \cdot f_X^g =$$
$$= K_s \cdot f_M^p \cdot f_X^g$$
$$K_s^0$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{f_M^p \cdot f_X^g}$$

Растворимость – S , моль/л



Если растворимость соли $M_p X_g$ – S моль/л, то концентрация ионов:

$$[M] = p \cdot S, [X] = g \cdot S.$$

$$K_s = [M]^p \cdot [X]^g = [(p \cdot S)]^p \cdot [(g \cdot S)]^g = p^p \cdot g^g \cdot S^p \cdot S^g = p^p \cdot g^g \cdot S^{p+g}$$

$$S = \sqrt[p+g]{\frac{K_s}{p^p \cdot g^g}}$$

Пример 1. В 1 л воды растворяется $2.149 \cdot 10^{-6}$ г AgJ.

Вычислить K_s^0 AgJ.

Молярная масса AgJ составляет 235 г/моль.



$$[\text{Ag}^+] = [\text{J}^-] = S$$

$$X = (2.149 \cdot 10^{-6}) / 235 = 9.1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} = S$$

$$K_s = S^2 = 8.3 \cdot 10^{-17}$$

Пример 2. Рассчитать S для Ag_2CrO_4 (ПР = $1.1 \cdot 10^{-12}$).



$$K = (2S)^2 \cdot (S) = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Сравнение осадков по растворимости

$$P_{\text{CaSO}_4} = 2.5 \cdot 10^{-5}$$

$$P_{\text{SrSO}_4} = 3.2 \cdot 10^{-7}$$

$$P_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

Пример 3. Какая из солей наиболее растворима: AgCl или Ag₂CrO₄?

$$K_s (\text{AgCl}) = 1.78 \cdot 10^{-10}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2$$

$$S = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 4S^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Влияние одноименного иона на растворимость осадка

Пример 4. Вычислить растворимость AgCl в 0.01 М растворе KCl.

$$K_S (\text{AgCl}) = 1.78 \cdot 10^{-10}$$



$$S \quad S \quad S+0.01 \text{ (можно пренебречь)}$$

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$S = K_S / [\text{Cl}^-] = 1.78 \cdot 10^{-10} / 0.01 = 1.78 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л - растворимость}$$

в присутствии избытка Cl^- -ионов понижается (S в воде = $1.34 \cdot 10^{-5}$ моль/л), следовательно введение одноименного иона уменьшает растворимость вещества.

Условия выпадения осадка

$ИП \geq ПР$ – основное условие выпадение осадка

$ИП < ПР$ – условие растворения осадка

Пример 5. Выпадает ли осадок в растворе, содержащем 0.02М

$BaCl_2$ и Na_2SO_4 ?



Пренебрегаем разбавлением.

$$ИП = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0.02 \cdot 0.02 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$ПР = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

$ИП > ПР$, следовательно, осадок выпадает.