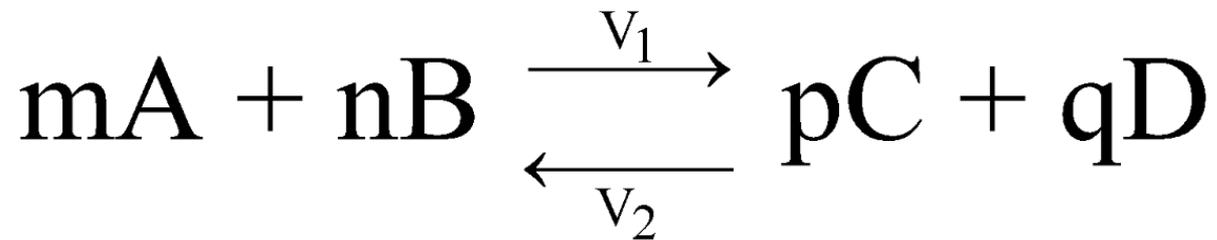


Закон действующих масс и его использование в расчетах



$$K^{K(C)} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

$$K^T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n};$$

Като Максимилиан Гульдберг
(1836-1902)

Петер Вааге
(1833-1900)

Закон действия масс
(1867)

Представляя равновесие обратимой реакции как равенство двух сил сродства, действующих в противоположных направлениях, показали, что направление реакции определяется не массами веществ (как у Бертолле), а произведением действующих масс (концентраций) реагирующих веществ



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Николай Николаевич Бекетов
(1827-1911)

С 1859 г. – серия работ по изучению зависимости от внешних условий явления вытеснения одним элементом другого из его соединений



Экспериментальные исследования обратимых реакций положили начало **химической динамике**: наряду с изучением состава и строения соединений (*химической статикой*, по выражению Бекетова) химики начали изучение закономерностей протекания химических процессов

K^T - термодинамическая константа

- $K^T = f$ (природа вещества, природа растворителя, T , P), не зависит от C и I .

$$K^T = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

где e - основание натурального логарифма;

ΔG° - стандартное изменение энергии Гиббса;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура

K_f - функция активности

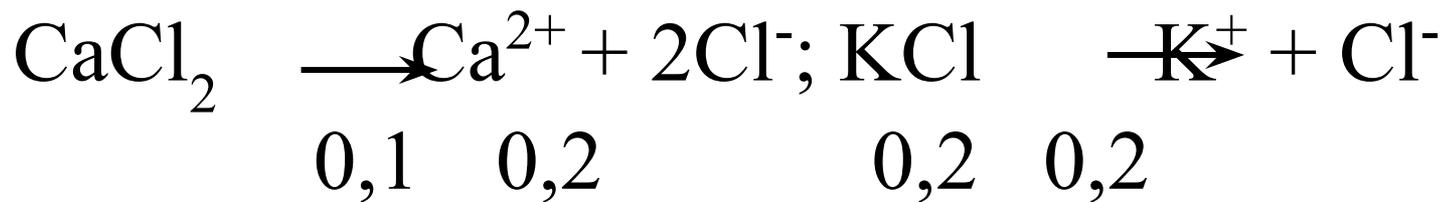
$$K^T = \frac{[C]^p \cdot f_C^p \cdot [D]^q \cdot f_D^q}{[A]^m \cdot f_A^m \cdot [B]^n \cdot f_B^n} = K^K \cdot \underbrace{\frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}}_{K_f}$$

$$K^K = \frac{K^T}{K_f}$$

Применение теории сильных электролитов в аналитических расчетах

Для раствора, содержащего 0,1 М CaCl₂, 0,2 М KCl и 0,1 М CH₃COOH, определить активность ионов кальция и концентрационную константу уксусной кислоты.

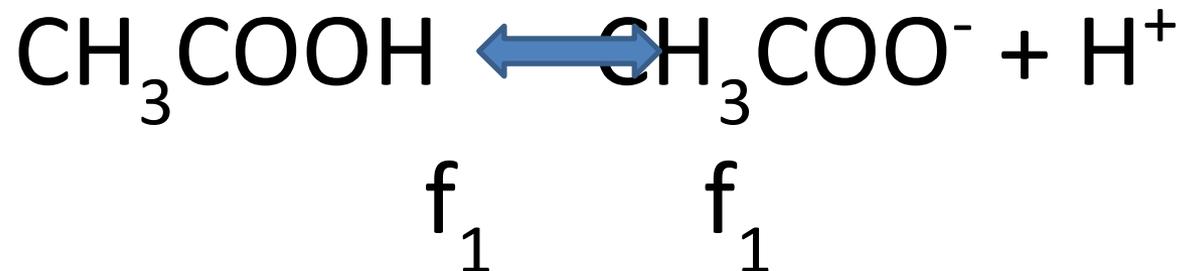
Решение:



$$I = 1/2(0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,4 \cdot 1^2) = 0,5$$

$$f_1 = 0,84; f_2 = 0,50; a(\text{Ca}^{2+}) = 0,1 \cdot 0,50 = 0,05$$

Расчет концентрационной константы



$$K^k = K^T / f_1^2$$

$$K^k = 1,7 \cdot 10^{-5} / (0,84)^2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Константы сильных, слабых, хорошо и малорастворимых электролитов.

Показатели констант

1. Константы распада электролита

$$(K \text{ и } pK): pK = -\lg K$$

$$K_{\text{дис.к-ты}},$$

(ион.)

$$K_{\text{дис.}(осн-я)}$$

(иониз.)

$$(K_a)$$

кисл. pK_a

$$(K_b)$$

основ. pK_b

$$K_s^{\circ}$$

константа растворимости

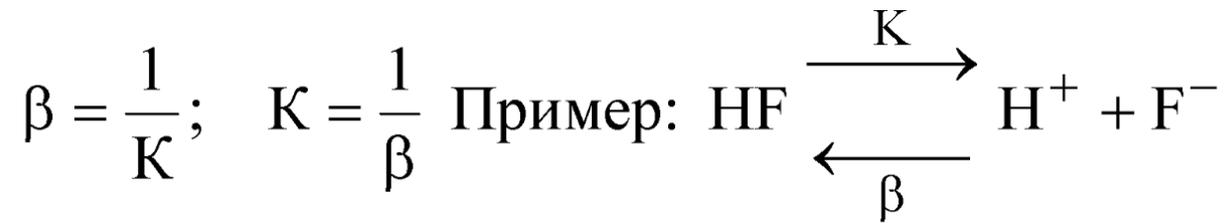
$$pK_s^{\circ}$$

$$K_{\text{нест.}}$$

компл.ионов

$$pK_{\text{нест.}}$$

Константы образования (β и $\lg \beta$)



Константы H₂O.

H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻ по теории Аррениуса

H₂O + H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻ по теории Бренстеда

$$K_{\text{дис. H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{обр.}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{обр.}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ост.}} \approx C(\text{H}_2\text{O})_{\text{исх.}}}$$

const.

$$K_{\text{дис. H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ост.}} \approx \text{const.} = [\text{H}^+]_{\text{обр.}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{обр.}}$$

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$n_{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{моль/л}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ в/л}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \text{ г/моль}} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,55 \text{ моль}$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$K_W = 10^{-14}$ ионное произведение H₂O

$K_W = f(t):$ 10^{-14} при $t = 20-25^\circ\text{C}$

10^{-12} при $t = 100^\circ\text{C}$

$$pK_W = -\lg K_W = -\lg 10^{-14} = 14 \quad pK_W = 14$$

$$K_W = 10^{-12}, \quad pK_W = 12.$$

Константы кислот и их показатели

(K_a и pK_a)

Кислоты бывают растворимые, малорастворимые, сильные, слабые, 1-, 2- и многопротонные.

Кислоты растворимые сильные

1) Однопротонные

HCl, HBr, HI, HNO₃, HMnO₄, HClO₄, HClO₃ и др.



$$K_a^k = \frac{[\text{H}^+]_{\text{обр.}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{обр.}}}{[\text{HCl}]_{\text{ост.}} \approx 0}$$

$$K_a^T = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{(\text{H}^+ \cdot \text{Cl}^-)} \approx 1}$$

ионные пары

для сильных кислот K_a^k не существует

Константы кислот и их показатели (K_a и pK_a)

двух- и многопротонные кислоты: H_2SO_4 ,
 $H_4[Fe(CN)_6]$ и др.



K_1^K – не существует



Сильные многопротонные кислоты являются сильными только по первой ступени.

Кислоты растворимые слабые

1) однопротонные

HF, HNO₂, HClO, CH₃COOH и др. $\alpha \leq 3\%$



$$K_a^k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} < 1$$

$$K_a^T = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{F}^-}}{a_{\text{HF}}} < 1$$

Значение K^k рассчитывают: $K_a^k = \frac{K_a^T}{K_f}$

Значение K^T указывается в справочниках

$$K_f = \frac{f_{(H^+)} \cdot f_{(F^-)}}{f_{(HF)}^{\pm} \approx 1} = f_{H^+} \cdot f_{F^-}$$

$$K_a^k = \frac{K^T}{K_f} = \frac{K^T}{f_{(H^+)} \cdot f_{(F^-)}} \leq 1 \leq 1$$

$$K_a^k = \frac{K_{a \text{ к-тыл}}^T}{f_{H^+} \cdot f_{A^-}} f_{H^+} = f_{A^-}$$

Если $f(\text{H}^+)$ и $f(\text{F}^-) = 1$, то $K_a^{\text{K}} = K_a^{\text{T}}$

это возможно в чистых растворах слабых кислот.

Если $f(\text{H}^+)$ и $f(\text{F}^-) < 1$, то $K_a^{\text{K}} > K_a^{\text{T}}$

это наблюдается в «грязных» растворах, т. е. содержащих различные сильные электролиты. Увеличение K^{K} по сравнению с K^{T} в присутствии сильных электролитов называется *солевым эффектом*.

$$K_{\text{HF}} = 10^{-4} \quad \text{p}K_{\text{HF}} = -\lg 10^{-4} = 4$$

По константам и показателям констант производят сравнение силы слабых кислот.

Правило:

Чем больше значение константы или чем меньше ее показатель, тем сильнее кислота.

	K_a	pK_a	
HCOOH	10^{-4}	4	более
HFHNO_2			
сильные			
CH_3COOH	10^{-5}	5	
HClO	10^{-9}	9	

1) двух- и многопротонные кислоты

H_2S , H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 и др.



$$K_{0, \text{H}_2\text{S}}^{\text{K}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

(общая)

$$K_{0, \text{H}_2\text{S}}^{\text{T}} = \frac{a_{(\text{H}^+)}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$K_{0, \text{H}_2\text{S}}^{\text{K}(\text{T})} = K_1^{\text{K}(\text{T})} \cdot K_2^{\text{K}(\text{T})}$$

В общем случае:

$$K_o^{K(T)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

$$pK_o^{K(T)} = pK_1 + pK_2 + pK_3 + \dots + pK_n$$

Силу двух и многопротонных кислот устанавливают по значению K_1 (или pK_1), т.к. значение первой константы всегда больше последующих: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$, а $pK_1 < pK_2 \dots < pK_n$. По K_1 и pK_1 сравнивают силу всех слабых кислот, включая однопротонные.

Константы оснований и их показатели (K_b и pK_b)

Основания растворимые сильные

однопротонные

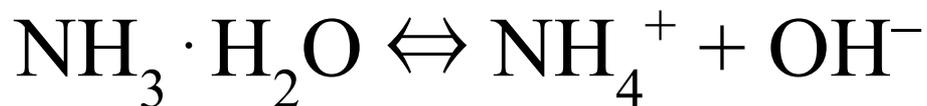
- KOH, NaOH, LiOH, TlOH
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\alpha = 100\%$; K^k не существует; $K^T = 1$

двух- и многопротонные основания

- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaOH}^+ + \text{OH}^-$; $\alpha = 100\%$;
- K_1^k не существует; $K_1^T = 1$
- $\text{BaOH}^+ \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^-$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильные основания, но только по 1-й ступени.

Основания растворимые слабые

1) однопротонные



Основания растворимые слабые

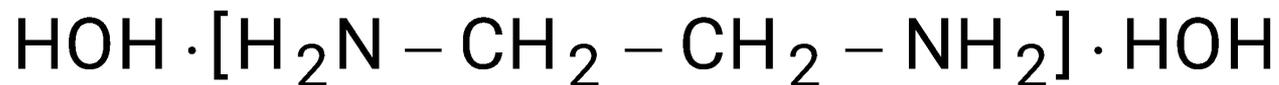
$$K_b^K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} < 1;$$

K_b^K – рассчитывают

$$K_b^T = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_3 \cdot H_2O}} < 1$$

K_b^T – содержится в справочнике

Двух- и многопротонные основания



"en" этилендиамин

R

малорастворимые основания: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильное, но только по 1-й ступени

слабые: AgOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др. характеризуются, как и растворимые, K_B^T и pK_B^T

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

$$K_o = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \quad pK = -\lg K$$

Сила оснований определяется значением константы и ее показателем. Чем больше значение константы или чем меньше значение показателя константы, тем сильнее основание. Сравнение силы проводят по **первой** ступенчатой константе.

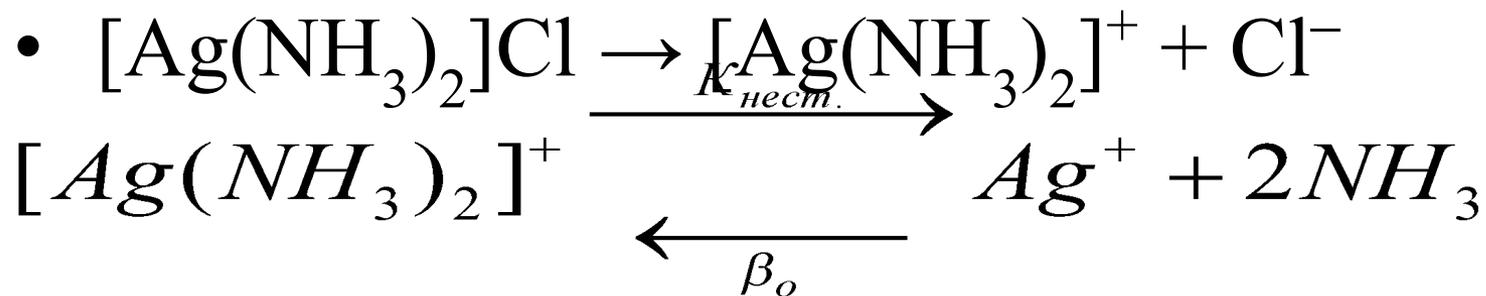
$$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \approx 10^{-5} \quad \approx 5$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \approx 10^{-3} \quad \approx 3 \text{ более сильное}$$

$$\text{"en"} \quad K_1 \approx 10^{-4} \quad \approx 4$$

Константы комплексных ионов

- Комплексные соединения при диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферу относятся к сильным электролитам, а внутренняя сфера при диссоциации относится к слабым электролитам.



$K_{\text{нест.}}$, константа устойчивости β

$K_{\text{ступенч.}}$ и K_0 $\beta_{\text{ступ.}}$ и β_0

Количество ступеней соответствует количеству

ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСНОМ ИОНЕ:

$$K_0 = K_1 \cdot K_2 \dots \cdot K_n; \quad pK = -\lg K_{\text{нест.}}$$

$$\beta_0 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n; \quad \lg \beta_0$$

$pK_{\text{нест.}}$ всегда равен $\lg \beta$

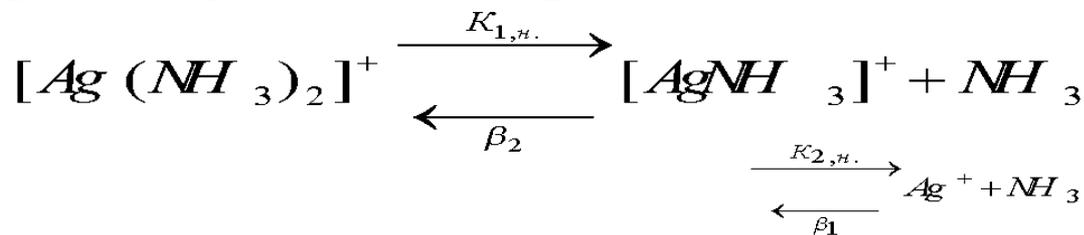
$$K_{0,\text{нест.}} \approx 10^{-7}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{K_{0,\text{нест.}}} = \frac{1}{10^{-7}} = 10^7$$



$$pK_0 = -\lg 10^{-7} = 7; \quad pK_{0,\text{нест.}} = 7$$

$$\lg \beta_0 = 7$$



Для ступенчатых констант: β - есть обратная величина той константе нестойкости, которая характеризует данное равновесие и наоборот.

$$\beta_{1,[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{1}{K_{2,[Ag(NH_3)_2]^+}}; \quad \beta_2 = \frac{1}{K_1}; \quad K_1 = \frac{1}{\beta_2}; \quad K_2 = \frac{1}{\beta_1}$$

Константы нестойкости и обратные им величины характеризуют стабильность комплексных ионов. Чем меньше значение $K_{\text{нест.}}$; или чем больше значение ее показателя, тем более прочный или более стабильный комплексный ион. Чем больше значение β или больше значение ее логарифма ($\lg \beta$), тем более прочным является комплексный ион.

	$K_{o, \text{нест.}}$	$pK_{o, \text{нест.}}$	β_o	$\lg \beta_o$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$\approx 10^{-7}$	≈ 7	$\approx 10^7$	≈ 7
$[Ag(CN)_3]^{2-}$	$\approx 10^{-19}$	≈ 19	$\approx 10^{19}$	≈ 19
более прочный				

Константы малорастворимых электролитов

1. Кислоты: H_4SiO_4 , H_2SiO_3 , HSbO_3
 2. Основания: AgOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$
 3. Соли: AgCl , BaSO_4 , $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$,
 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]_{(\text{т})}} \quad K_{\text{дисс.}} \cdot [\text{CaCO}_3]_{3(m)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$\approx \text{const}$
 K_s°
 $p-p$
 $p-p$

$$K_s^k = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (\text{рассчитывают})$$

$$K_s^T = a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-}) \quad (\text{в справочнике})$$

$$K_{sKmA_n}^k = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

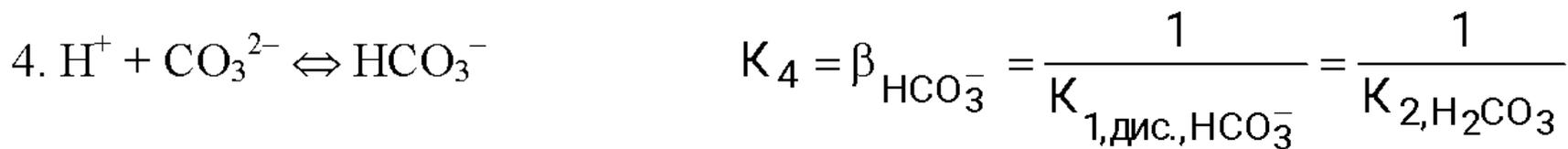
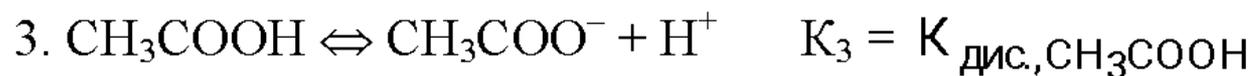
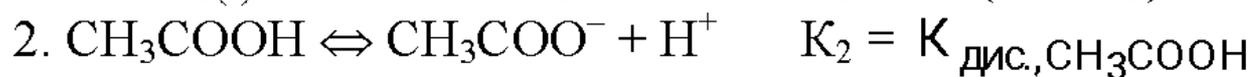
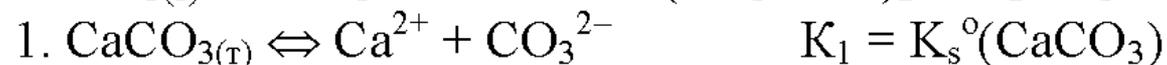
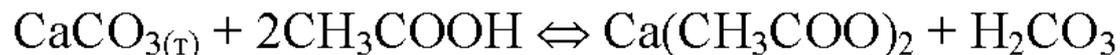
$$K_s^k Ca_3(PO_4)_2 = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

$$K_{sKmA_n}^T = a_{K^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n$$

Константа растворимости характеризует растворимость малорастворимого электролита, чем меньше значение K_s^0 , тем меньше растворимость малорастворимого электролита. Сравнение можно проводить только для электролитов **одной симметрии**:

	K_s^0	pK_s^0		
			AgCl	10^{-10}
10				
AgI	10^{-16}	→ менее растворим	16	
Ba ₃ (PO ₄) ₂	10^{-39}	→ менее растворим	39	
Ca ₃ (PO ₄) ₂	10^{-29}		29	
		$pK_s^0 = -\lg K_s^0$		

**Вывод выражения константы равновесия реакций,
протекающих без изменения
степени окисления, через константы слабых и
малорастворимых электролитов**



$$K_0 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{K_s^{\circ} \text{CaCO}_3 \cdot K_{1, \text{CH}_3\text{COOH}}^2}{(K_1 \cdot K_2)_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{K_s^{\circ} \text{CaCO}_3 \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2}{K_{o, \text{H}_2\text{CO}_3}}$$

Константа равновесия для любых взаимодействий есть отношение произведений констант слабых и малорастворимых электролитов, *вступивших* в реакцию, к произведению аналогичных констант *образовавшихся* веществ.

Каждая константа возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту

Константа равновесия и полнота протекания реакции

- Реакция считается протекающей практически полно, если вступившие в нее вещества переходят в продукты реакции на 99% (качественный анализ) или на 99,99% (количественный анализ).
- 1 моль – 100%
- x – 99% $x = 0,99$ моль
- $[A]_{\text{вст.}} = 0,99$ моль/л; $[C]_{\text{обр.}} = 0,99$ моль/л;
 $[A]_{\text{ост.}} = 1 - 0,99 = 0,01$ моль/л;
- $[B]_{\text{вст.}} = 0,99$ моль/л; $[D]_{\text{обр.}} = 0,99$ моль/л;
 $[B]_{\text{ост.}} = 1 - 0,99 = 0,01$ моль/л.

$$K = \frac{[C_{обр.}] \cdot [D_{обр.}]}{[A_{ост.}] \cdot [B_{ост.}]} = \frac{0,99 \cdot 0,99}{0,01 \cdot 0,01} = \frac{1}{10^{-4}} = 10^{+4}$$

Если реакция протекает на 99%, то K равновесия (для реакции типа $A_{p-p} + B_{p-p} \leftrightarrow C_{p-p} + D_{p-p}$) составляет 10^4 , а для обратной реакции 10^{-4} .

Расшифровка значений K для реакций



$K > 1$ “ \rightarrow ” прямая реакция в стандартных условиях

$K \geq 10^4$ “ \rightarrow ” прямая реакция в стандартных условиях протекает практически полно

$K \gg 10^4$ “ \rightarrow ” прямая реакция в стандартных условиях протекает практически полно и ее нельзя сместить в сторону обратной реакции даже избытком реагента

$K < 1$ “ \leftarrow ” обратная реакция в стандартных условиях

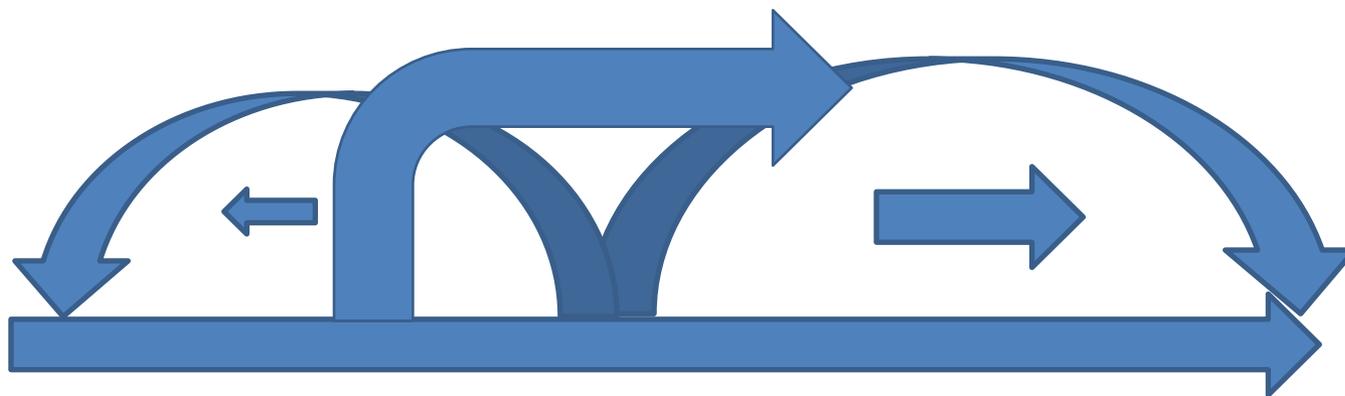
$K \leq 10^{-4}$ “ \leftarrow ” обратная протекает в стандартных условиях практически полно

$K \ll 10^{-4}$ “ \leftarrow ” обратная протекает практически полно и ее нельзя сместить в сторону прямой реакции даже избытком реагента

$K = 1$ \leftrightarrow динамическое равновесие в стандартных условиях

$K : 10^{-4} - 10^4$ \leftrightarrow динамическое равновесие, которое можно смещать в желаемую сторону избытком реагента.

Расшифровка значений K для реакций



10^{-4}

1

K_p

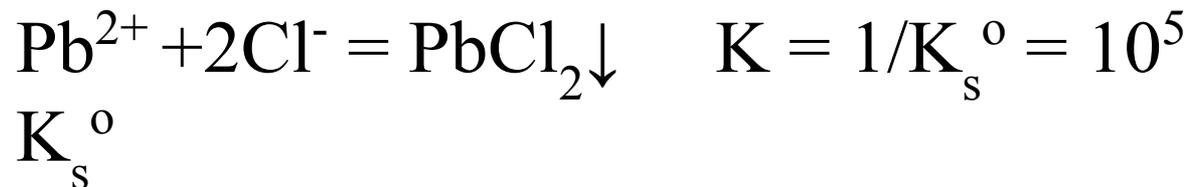
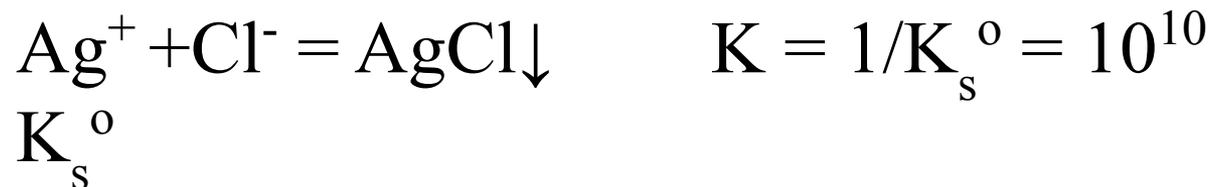
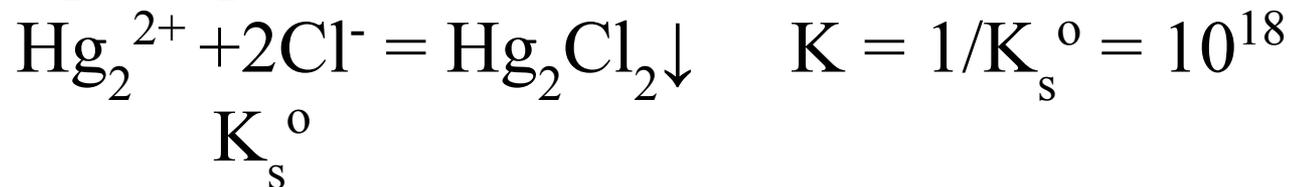
Вправо при избытке

реагента

Возможности K равновесия реакции

- Константа равновесия показывает:
 - 1) принципиальную, т.е. термодинамическую возможность протекания реакции, ее направление и полноту;
 - 2) последовательность протекания реакций с участием одного и того же вещества;
 - 3) наиболее вероятную реакцию из числа возможных при взаимодействии одних и тех же веществ;
 - 4) возможность смещения равновесия.

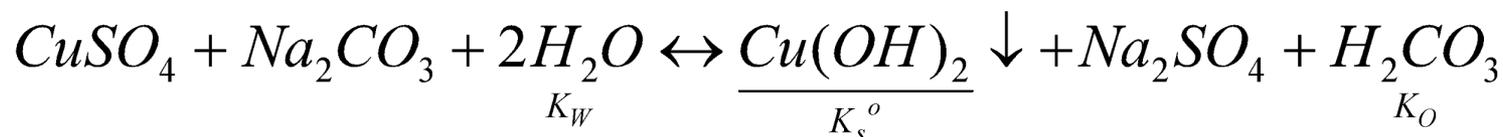
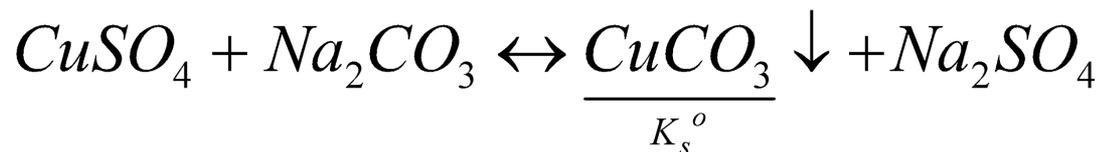
Пример 1.



Протекают все три реакции слева направо практически полно, но вначале Cl^- -ион взаимодействует с Hg_2^{2+} , затем с Ag^+ , а потом с Pb^{2+} .

Правило: первой протекает та реакция, константа равновесия которой имеет большее значение.

Пример 2.



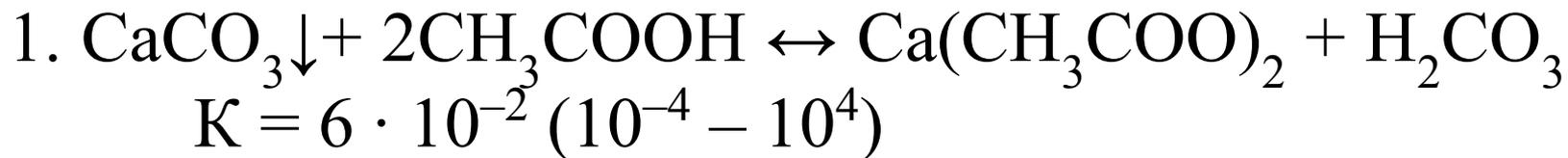
$$K_1 = \frac{1}{K_s^o CuCO_3} \approx 10^9$$

$$K_2 = \frac{K_w^2}{K_s^o Cu(OH)_2 \cdot K_{o,H_2CO_3}} \approx 10^8$$

$$K_3 = \frac{K_w^2}{K_s^o (CuOH)_2CO_3 \cdot K_{2,H_2CO_3}^2} \approx 10^{26}$$

Наиболее вероятна 3 реакция

Пример 3.



В стандартных условиях реакция 1 обратная, но ее можно сместить в сторону прямой избытком реагента, т.е. растворить CaCO_3 можно, используя избыток CH_3COOH относительно стехиометрического количества; AgCl также можно растворить, используя избыточную концентрацию NH_3 .

Необходимый избыток рассчитывают, решая неравенство $K > \pi$ (функция π)

$$\pi = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$$

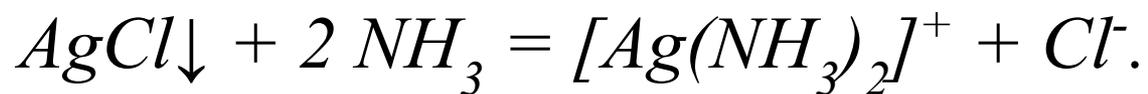
Константа K отвечает за протекание реакции в стандартных условиях, а функция π – за протекание в реальных условиях с учетом концентрации реагирующих веществ.

Функция π записывается так же как и K по закону действующих масс, но с произвольно задаваемыми концентрациями, т.е. с теми, которые имеются в данной ситуации.

$$K > \pi \rightarrow K < \pi \leftarrow K = \pi \leftrightarrow$$

Сколько мл концентрированного раствора аммиака потребуется для полного растворения 0,1 г хлорида серебра?

Решение: Концентрированный аммиак имеет концентрацию около 25% или 13 М. Растворение $AgCl$ в растворе аммиака будет протекать по уравнению реакции:



Константа равновесия этой реакции:

$$K = K_s^{\circ}(AgCl) \cdot \beta(Ag(NH_3)_2)^+ = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,03 \cdot 10^{-3}.$$

Из выражения для константы равновесия найдем концентрацию аммиаката серебра: обозначим $[Ag(NH_3)_2]^+ = x$, тогда $[Cl^-] = x$ и $K = xx/(13-x)^2$, и, поскольку x по сравнению с 13 мал, $K = x^2/13^2$, откуда $x = \sqrt{3,03 \cdot 10^{-3} \cdot 169} = 0,72$ моль/л. Следовательно, такой же будет концентрация растворившегося $AgCl$.

Поскольку данное его количество (ν) составляет:

$\nu = m/M = 0,1 \text{ г}/143,3 \text{ г/моль} = 7 \cdot 10^{-4}$ моль, то требуемый объем раствора аммиака будет равен:

$V = \nu/C = 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/0,72 \text{ моль/л} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 0,97 \text{ мл}$ или примерно 1 мл.

Ответ: потребуется 1 мл концентрированного раствора аммиака.

ТИР (теория ионных равновесий) применительно к типам химических реакций

Известны 4 типа химических реакций:

- - осаднения
- - кислотно-основного взаимодействия
- - окисления-восстановления
- - комплексообразования.

Реакции осаждения

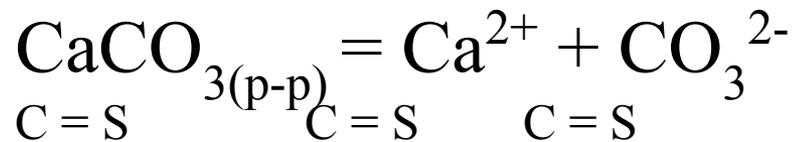
- Равновесие в системе «осадок – насыщенный р-р малорастворимого сильного электролита»
- Реакции осаждения – частный случай гетерогенного равновесия.
- Растворимость S (S - сольвент) – природное свойство любого вещества образовывать *гомогенную, т.е. однородную* систему с растворителем.

Способы выражения растворимости

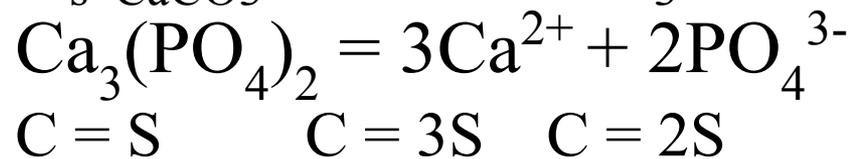
- г/ на 100 г H_2O ; г/л раствора; моль/л раствора
- По величине растворимости вещества делят:
 - 1. Хорошо растворимые $S > 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (много) NaCl , KNO_3 , CuSO_4 и др.**
 - 2. Малорастворимые $S: 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л (мало) PbCl_2 , AgCH_3COO , SrCrO_4 , BaF_2 , MgC_2O_4 , CaSO_4 .**
 - 3. Практически нерастворимые $S < 10^{-3}$ моль/л AgCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ...**
- Абсолютно нерастворимых солей в природе нет.

Взаимосвязь между S и K_s^0

Если растворимость S выражена в моль/л, то она означает концентрацию малорастворимого электролита в насыщенном растворе, а так же концентрацию его единичного иона с учетом стехиометрических коэффициентов.



$$K_s^0 \text{CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S_{\text{CaCO}_3} \cdot S_{\text{CaCO}_3} = S^2_{\text{CaCO}_3}$$

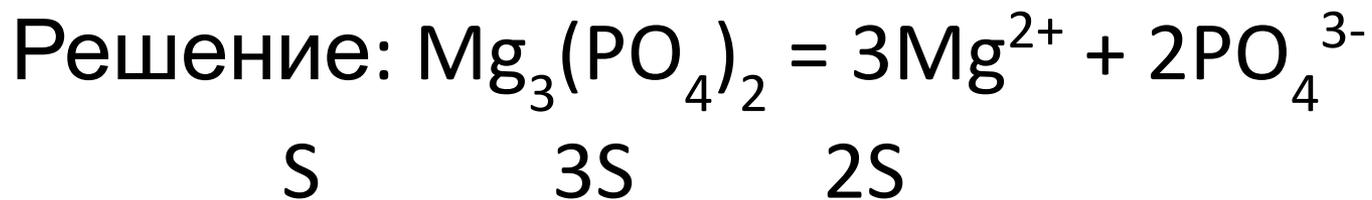


$$K_s^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^5_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$$

В общем виде:

$$K_s^k \text{KmA}_n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \quad K_s^r \text{KmA}_n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \cdot f^m_{(\text{K}n+)} \cdot f^n_{(\text{A}m-)}$$

Напишите выражение K_s^0 малорастворимого электролита $Mg_3(PO_4)_2$ через равновесные концентрации и через растворимость. Рассчитайте K_s^0 $Mg_3(PO_4)_2$, если его растворимость $9,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л.



$$K_s^0 = [Mg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5 = 108 \cdot (9,85 \cdot 10^{-4})^5 = 1,00 \cdot 10^{-13}$$

Расчет растворимости с использованием K_s^0 при $I = 0$ и $I > 0$

1. $I = 0$ («чистый» водный раствор малорастворимого электролита)

$$f = 1, a = C, K_s^K = K_s^T \quad S_{KmA_n}^{\text{в чист.}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n}}$$

2. $I > 0$ («грязный» водный раствор, т.е. содержит другие электролиты) $f < 1, a < C$ в присутствии посторонних ионов

$$S_{KmA_n}^{\text{в пр. пост. ионов}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0}{m^m \cdot n^n \cdot f_{(K^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n}}$$

< 1

$$S_{I>0}^{\text{в пр. пост. ионов}} > S_{I=0}^{\text{в воде}}$$

Увеличение растворимости малорастворимых электролитов в присутствии посторонних ионов называется **солевым эффектом**

Рассчитайте растворимость PbBr_2 в чистом водном растворе в моль/л и в г/л.

$M(\text{PbBr}_2) = 367$ г/моль.

Решение: $\text{PbBr}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$

$S \qquad S \qquad 2S$

$$K_s^0 = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Откуда } S = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,315 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$S, \text{ г/л} = S \cdot M = 1,315 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 367 \text{ г/моль} = 4,83 \text{ г/л.}$$

I > 0 в присутствии одноименных ИОНОВ



$$S_{I>0} < S_{I=0}$$

в присут. одноим. ионов *в чист. водном p-pe*

При введении в систему **одноименных** ионов растворимость малорастворимых электролитов **уменьшается.**

$$S_{I>0} > S_{I=0} > S_{I>0}$$

в присут. пост. ионов *в чист. водном p-pe* *в присут. одноименных ионов*

Расчет растворимости в присутствии одноименных ионов

- Расчет проводят, используя значение K_s^0 , не учитывая коэффициенты активности, т.к. одноименные ионы подавляют действие ионной силы ($f_{\text{катиона}} = f_{\text{аниона}} = 1$).
- В случае одноименного аниона растворимость (S) малорастворимого (м.р.) электролита равна концентрации его единичного катиона, а ее рассчитывают через K_s^0 и избыточную концентрацию одноименного аниона.
- В случае одноименного катиона растворимость (S) м.р. электролита равна концентрации его единичного аниона, а ее рассчитывают через K_s^0 и избыточную концентрацию катиона.

Расчет растворимости в присутствии одноименных ионов

- одноименные ионы — анионы

$$K_s^o_{KmA_n} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n_{изб.} \\ = m^m \cdot S^m$$

$$K_s^o_{KmA_n} = m^m \cdot S^m \cdot [A^{m-}]^n_{изб.}$$

$$S_{KmA_n} \text{ в прис. одноим. аниона} = \sqrt[m]{\frac{K_s^o_{KmA_n}}{m^m \cdot [A^{m-}]^n_{изб.}}}$$

- одноименные ионы — катионы

$$K_s^o_{KmA_n} = [K^{n+}]^m_{изб.} \cdot [A^{m-}]^n \\ = n^n \cdot S^n$$

$$K_s^o_{KmA_n} = [K^{n+}]^m_{изб.} \cdot n^n \cdot S^n$$

$$S_{KmA_n} \text{ в прис. одноим. катиона} = \sqrt[n]{\frac{K_s^o_{KmA_n}}{n^n \cdot [K^{n+}]^m_{изб.}}}$$

Общая формула

$$S_{KmA_n} = m(n) \sqrt{\frac{K_s^0 KmA_n}{m^m (n^n) \cdot [i_{\text{одноим.}}]^{n(m) \text{ изб.}}}}$$

в присут. одноим. аниона (катиона)

Ионное произведение (ИП) и критерии установления возможности образования и выделения в осадок малорастворимых электролитов с учетом реальных концентраций

- ИП – это произведение исходных концентраций (с учетом разбавления) ионов в соответствующих степенях, которые могут образовать малорастворимый электролит, до их химического взаимодействия.
- $\text{ИП} < K_s^0$: система представляет собой ненасыщенный раствор, малорастворимый электролит не образуется и не выделяется в осадок.
- $\text{ИП} = K_s^0$: насыщенный раствор, малорастворимый электролит образуется, но **не выделяется** в осадок.
- $\text{ИП} > K_s^0$: раствор пересыщен, малорастворимый электролит образуется и **выделяется** в осадок;
- $\text{ИП} \gg K_s^0$: раствор пересыщен, малорастворимый электролит образуется и выделяется в осадок.

Выпадет ли осадок при смешении 20 мл 0,005 М раствора хлорида кальция с 30 мл 0,002 М раствора серной кислоты?

Решение: Концентрации с учетом разбавления при смешивании растворов будут равны:

$$C(\text{CaCl}_2) = 0,005 \cdot 20 / 50 = 0,002 \text{ М} = C(\text{Ca}^{2+}),$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002 \cdot 30 / 50 = 0,0012 \text{ М} = C(\text{SO}_4^{2-}).$$

Тогда ИП = $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,002 \cdot 0,0012 = 2,4 \cdot 10^{-6}$, сравнивая с $K_s^0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ видим, что

ИП < K_s^0 , поэтому осадок не выпадет.

Критерий и расчет практической полноты осаждения

- Осаждение считается практически полным, когда концентрация ионов малорастворимого электролита, оставшихся в растворе над осадком, не превышает 10^{-6} моль/л.
 - $[i]_{\text{ост.}} \leq 10^{-6}$ моль/л

Формулы расчета полноты осаждения

- осаждается катион

$$K_{s \text{ КмАн}}^{\circ} = [K^{n+}]_{\text{ост.}}^m \cdot [A^{m-}]_{\text{изб.}}^n$$

$$[K^{n+}]_{\text{ост.}} = \sqrt[m]{\frac{K_{s \text{ КмАн}}^{\circ}}{[A^{m-}]_{\text{изб.}}^n}}$$

- осаждается анион

$$K_{s \text{ КмАн}}^{\circ} = [K^{n+}]_{\text{изб.}}^m \cdot [A^{m-}]_{\text{ост.}}^n$$

$$[A^{m-}]_{\text{ост.}} = \sqrt[n]{\frac{K_{s \text{ КмАн}}^{\circ}}{[K^{n+}]_{\text{изб.}}^m}}$$

Общая формула:

$$[i^{n+(m-)}_{\text{осаждаемого}}]_{\text{ост.}} = \sqrt[m(n)]{\frac{K_{s \text{ КмАн}}^{\circ}}{[i^{m-(n+)}_{\text{осадителя}}]_{\text{изб.}}^{n(m)}}}$$

Расчет полноты осаждения

Будет ли достигнута полнота осаждения ионов Pb^{2+} и Ag^+ , если к 10 мл их 0,5 М раствора добавить 10 мл 2 М раствора HCl?

Решение: Исходные концентрации ионов с учетом разбавления при смешивании растворов будут равны соответственно: $C(Pb^{2+}) = 0,25$ М, $C(Ag^+) = 0,25$ М и $C(Cl^-) = 1$ М.

После протекания реакций осаждения: $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2 \downarrow$

$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$ оставшаяся концентрация хлорид-иона будет равна: $C(Cl^-) = 1 - 2 \cdot 0,25 - 0,25 = 0,25$ М. Следовательно,

$$C(Ag^+)_{\text{ост.}} = S(AgCl) = K_s^0 / C(Cl^-) = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,25 = 7,1 \cdot 10^{-10} \text{ М } (< 10^{-6}),$$

$$C(Pb^{2+})_{\text{ост.}} = S(PbCl_2) = K_s^0 / C(Cl^-)^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} / (0,25)^2 = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ М } (> 10^{-6}).$$

Таким образом, полнота осаждения Ag^+ достигается, а Pb^{2+} - нет.

Факторы, влияющие на полноту осаждения

- Концентрация осадителя
- Температура (t)
- Природа растворителя
- Сила осадителя как электролита
- Солевой эффект

Влияние концентрации осадителя

- Избыточная концентрация осадителя увеличивает полноту осаждения и является **положительным** фактором только в том случае, если осадитель в избытке не вступает в химическую реакцию с осадком.

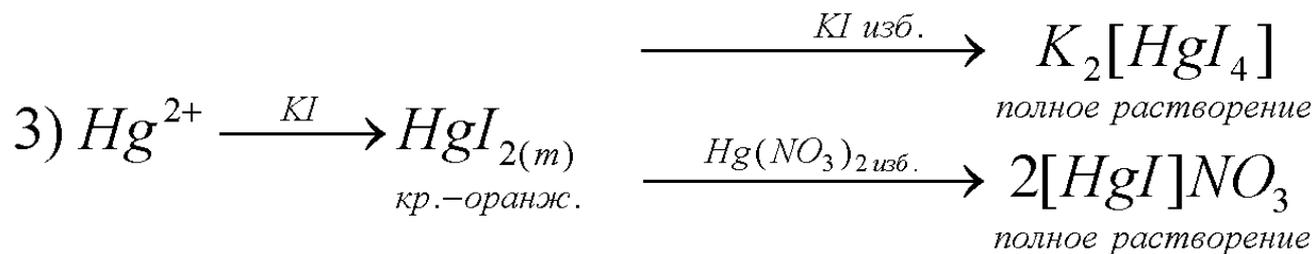
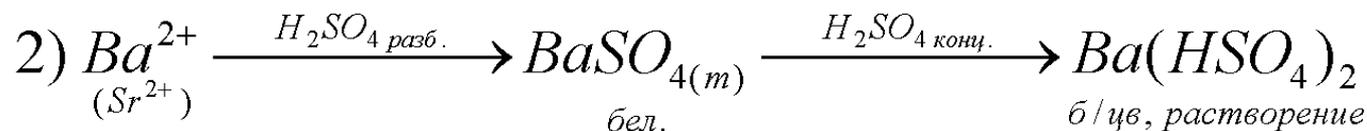
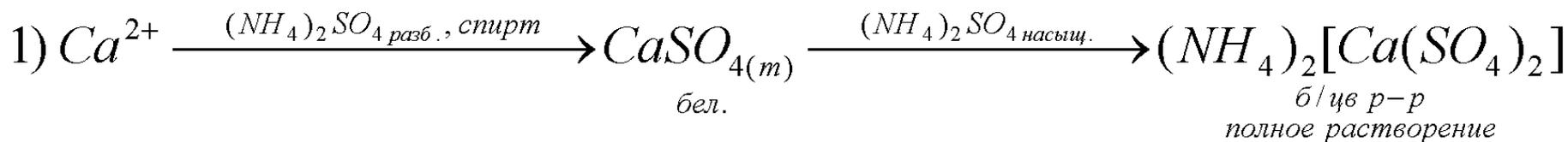
Например:



Влияние концентрации осадителя

- Избыточная концентрация осадителя является **отрицательным** фактором, если избыток осадителя вступает в химическую реакцию с осадком и осадок частично или полностью растворяется с образованием кислых или комплексных солей.

Например:



Влияние температуры (t)

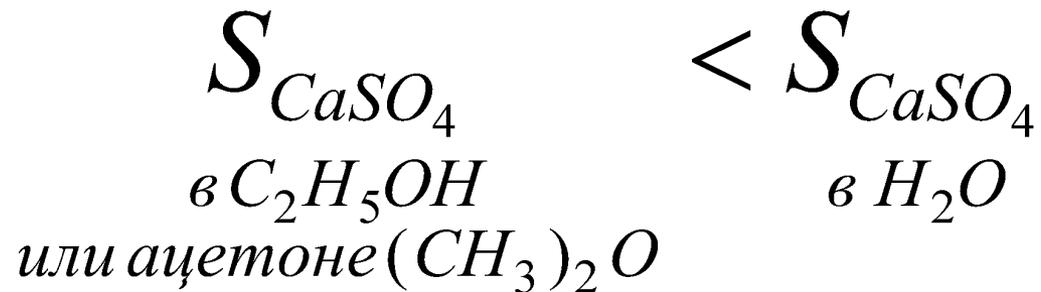
- При увеличении t увеличивается активность химического взаимодействия, но в то же время увеличивается растворимость (S) малорастворимого электролита (осадка).

Например: $S(\text{PbCl}_2)$ при $70^\circ > S(\text{PbCl}_2)$ при 20° .

- Уменьшение t не способствует активному протеканию взаимодействия, но приводит к уменьшению растворимости осадка (S), поэтому вначале систему нагревают, а затем охлаждают или выдерживают при комнатной температуре 15-20 минут.

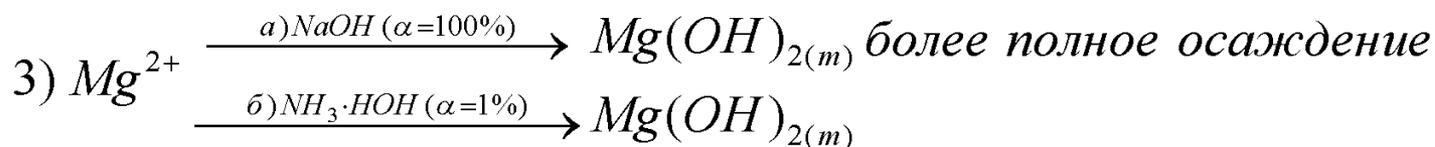
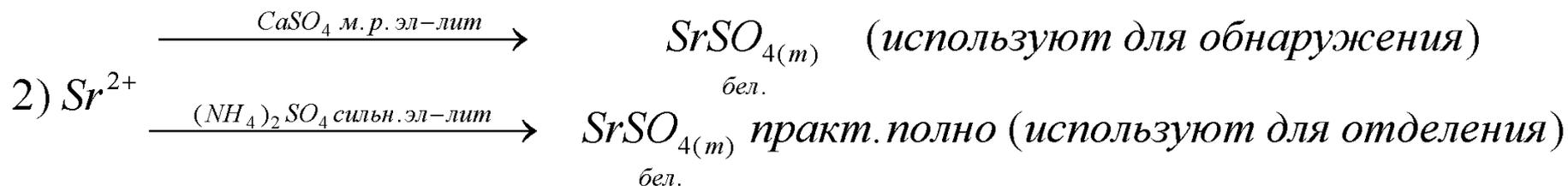
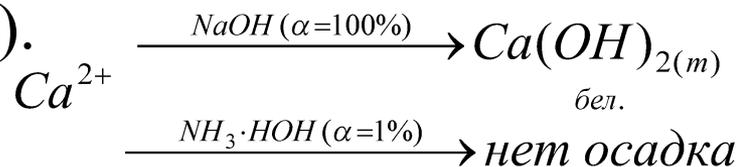
Влияние природы растворителя

- Растворимость (S) малорастворимых электролитов уменьшается в присутствии органических растворителей, хорошо смешивающихся с водой.



Влияние силы осадителя как электролита

- При использовании осадителя входящего в состав более сильного электролита достигается более полное осаждение. 1).



Практически полное осаждение достигается в большей степени при добавлении сильного электролита по сравнению со слабым электролитом

Солевой эффект

- Солевой эффект – это увеличение растворимости малорастворимого электролита при $I > 0$ в присутствии посторонних ионов. Для подавления солевого эффекта, т.е. для подавления действия большой ионной силы, вводят большую концентрацию одноименных ионов в составе сильного электролита.

Расчет концентрации осадителя для начала и практически полного осаждения ионов

- осаждаемый ион — катион

$$K_s^o_{KmAп} = [K^{n+}]_{исх.}^m \cdot [A^{m-}]_{для нач. ос-я}^n$$

$$[A^{m-}]_{для нач. ос-я} = \sqrt[n]{\frac{K_s^o_{KmAп}}{[K^{n+}]_{исх.}^m}}$$

- осаждаемый ион — анион

$$K_s^o_{KmAп} = [K^{n+}]_{для нач. ос-я}^m \cdot [A^{m-}]_{исх.}^n$$

$$[K^{n+}]_{для нач. ос-я} = \sqrt[m]{\frac{K_s^o_{KmAп}}{[A^{m-}]_{исх.}^n}}$$

Общая формула:

$$[i_{осадителя}^{m-(n+)}]_{для нач. ос-я} = \sqrt[n(m)]{\frac{K_s^o_{KmAп}}{[i_{осаждаемого}^{n+(m-)}]_{исх.}^{m(n)}}}$$

Для расчета концентрации осадителя для практически полного осаждения необходимо знать K_s^o малорастворимого электролита и критерий практически полного осаждения иона (10^{-6} моль/л).

Общая формула:

$$\left[i_{\text{осадителя}}^{m-(n+)} \right]_{\substack{\text{для практ.} \\ \text{полн. ос-я}}} = n(m) \sqrt[n(m)]{\frac{K_s^o K_{mAn}}{[10^{-6}]^{m(n)}}}$$

Дробное осаждение

- Это определенная последовательность в образовании и выделении в осадок малорастворимых электролитов из одного и того же раствора при действии одним и тем же осадителем.

Два правила дробного осаждения

1. При *одинаковой концентрации* осаждаемых ионов образование и выделение в осадок малорастворимых электролитов наблюдается по мере увеличения их растворимости (S), т.е. *первым* образуется и выделяется в осадок тот малорастворимый электролит, *растворимость* которого *наименьшая*.
2. При *разных концентрациях* осаждаемых ионов образование и выделение в осадок малорастворимых электролитов наблюдается по мере увеличения концентрации осадителя, необходимой для начала осаждения каждого иона, т.е. *первым* выделяется в осадок тот малорастворимый электролит, для *начала осаждения* которого потребуется *меньшая концентрация осадителя*.

Пример правила 1

Дан р-р: Cl^- , Br^- $S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_s^o_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ моль / л

$\text{C}(\text{Cl}^-) = \text{C}(\text{Br}^-)$ $S_{\text{AgBr}} = \sqrt{K_s^o_{\text{AgBr}}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6}$ моль / л

+ AgNO_3 10^{-6} моль/л < 10^{-5} моль/л

↓

$S_{\text{AgBr}} < S_{\text{AgCl}}$

ос-к: AgCl , AgBr первым выделится AgBr

бел. бл.ж.

Пример правила 2

Дан р-р: Cl^- , Br^- и $\text{C}(\text{Cl}^-) \neq \text{C}(\text{Br}^-)$

$\text{C}(\text{Cl}^-) = 1$ моль/л; $\text{C}(\text{Br}^-) = 10^{-3}$ моль/л

+ AgNO_3

↓

ос-к: AgCl , AgBr

$$[\text{Ag}^+]_{\text{для начала ос-я Cl}^-} = \frac{K_s^o_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{исх.}}} = \frac{10^{-10}}{1} = 10^{-10} \text{ моль / л}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{для начала ос-я Br}^-} = \frac{K_s^o_{\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]_{\text{исх.}}} = \frac{10^{-12}}{10^{-3}} = 10^{-9} \text{ моль / л}$$

Т.к. $10^{-10} < 10^{-9}$, то первым выделяется AgCl

Какой осадок выпадет первым, если к раствору, содержащему 0,1 М КСl и 0,01 М K_2CrO_4 прибавить раствор нитрата серебра?

Решение: $K_s^o(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_s^o(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Для начала осаждения Cl^- $C(Ag^+) = K_s^o(AgCl)/C(Cl^-) = 1,78 \cdot 10^{-10}/0,1 = 1,78 \cdot 10^{-9}$.

Для начала осаждения CrO_4^{2-}
 $C(Ag^+) = \sqrt{K_s^o(Ag_2CrO_4)/C(CrO_4^{2-})} =$
 $= \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}/0,01} = 1,05 \cdot 10^{-5}$.

Так как $1,78 \cdot 10^{-9} < 1,05 \cdot 10^{-5}$, то первым в осадок выпадает AgCl.

Какая доля (в %) хлорид-ионов выпадет в осадок до начала осаждения хромат-ионов?

Решение: Найдем $C(\text{Cl}^-)$, оставшуюся в растворе на момент начала осаждения хромат-ионов:

$$C(\text{Cl}^-) = K_s^\circ(\text{AgCl})/C(\text{Ag}^+)_{\text{нач.ос.хромат-иона}} = 1,78 \cdot 10^{-10} / 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

Эта величина от исходной концентрации составляет: $1,7 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 0,1 = 0,017\%$

Следовательно, до начала осаждения хромат-ионов в осадок выпадет:

$$100\% - 0,017\% = 99,983\% \text{ хлорид-ионов.}$$

Совместное осаждение

- Это одновременное осаждение ионов одним и тем же осадителем из одного и того же раствора.
- Совместное осаждение возникает, если растворимость (S) малорастворимых электролитов одинаковая или одинаковая концентрация осадителя для начала осаждения разных ионов.
- Совместное осаждение может быть *полным и частичным*.
- Чтобы выяснить наличие совместного осаждения (полного или частичного), необходимо произвести расчеты концентрации осадителя для начала и практически полного осаждения и представить их графиками.

Совместное осаждение

Расчеты для построения графиков осаждения

1. Расчет S (осадителя) для начала и практически полного осаждения каждого иона.
2. Нанесение полученных значений на график и соединение их прямой линией.
3. Определение области совместного осаждения.

Полное совместное осаждение

Пример: Происходит ли совместное осаждение Ag^+ и Hg_2^{2+} из их 0,1 М растворов при добавлении HCl ?
 $K_s^\circ(\text{AgCl}) = 10^{-10}$, $K_s^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 10^{-18}$

Решение:

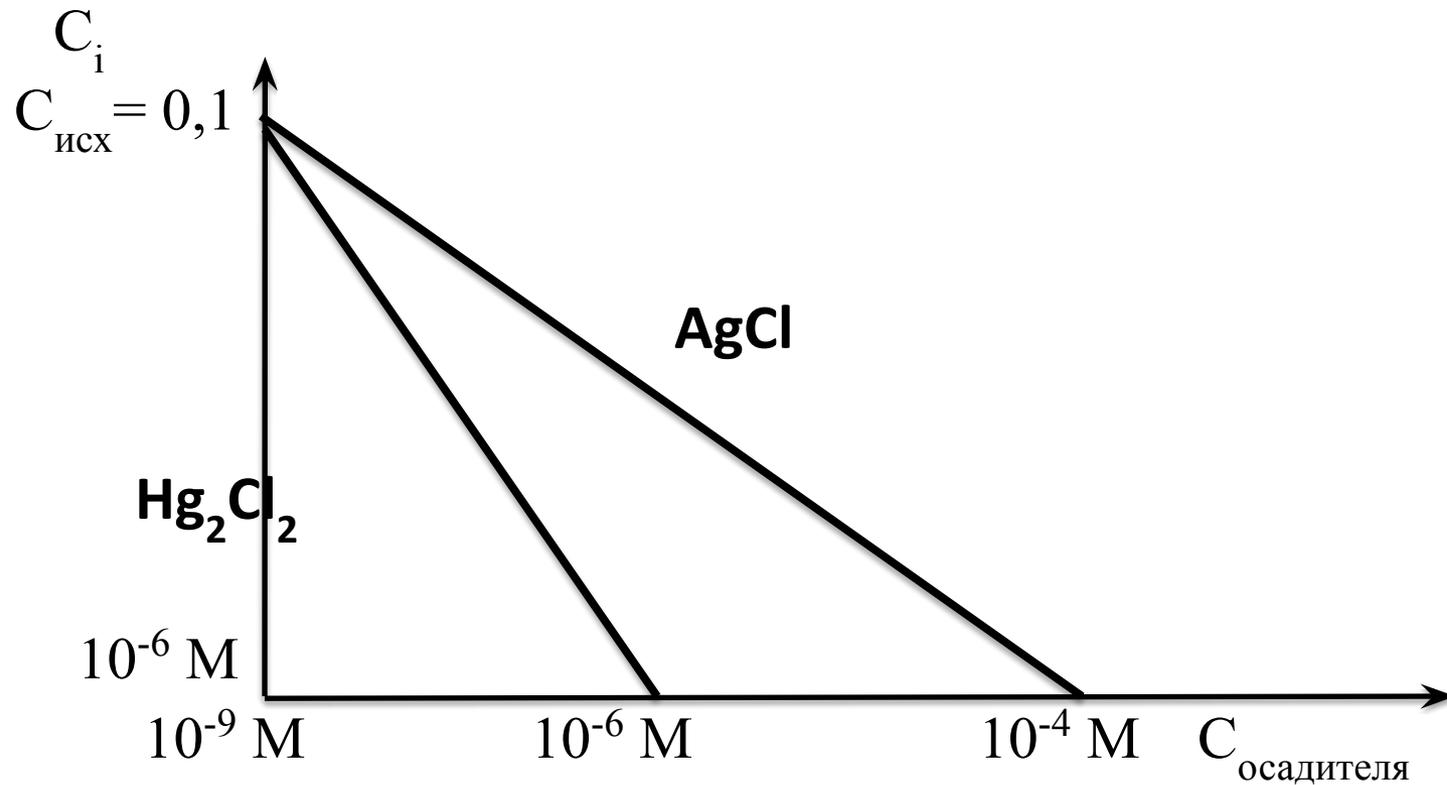
$$C(\text{HCl})_{\text{для нач.ос.}} \text{Ag}^+ = K_s^\circ(\text{AgCl}) / C(\text{Ag}^+) = 10^{-10} / 0,1 = 10^{-9} \text{ М}$$

$$C(\text{HCl})_{\text{для нач.ос.}} \text{Hg}_2^{2+} = \sqrt{K_s^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) / C(\text{Hg}_2^{2+})} = \sqrt{10^{-18} / 0,1} = 10^{-9} \text{ М}$$

$$C(\text{HCl})_{\text{для конца.ос.}} \text{Ag}^+ = K_s^\circ(\text{AgCl}) / 10^{-6} = 10^{-10} / 10^{-6} = 10^{-4} \text{ М}$$

$$C(\text{HCl})_{\text{для конца.ос.}} \text{Hg}_2^{2+} = \sqrt{K_s^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) / 10^{-6}} = \sqrt{10^{-18} / 10^{-6}} = 10^{-6} \text{ М}$$

Полное совместное осаждение



Частичное совместное осаждение

Пример: Происходит ли совместное осаждение Ba^{2+} и Sr^{2+} из их 0,1 М растворов при добавлении H_2SO_4 ?

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$$

$$K_s^\circ(\text{SrSO}_4) = 10^{-7}$$

Решение:

1. $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ для нач.ос. $\text{Ba}^{2+} = K_s^\circ(\text{BaSO}_4) / C(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-10} / 0,1 = 10^{-9} \text{M}$

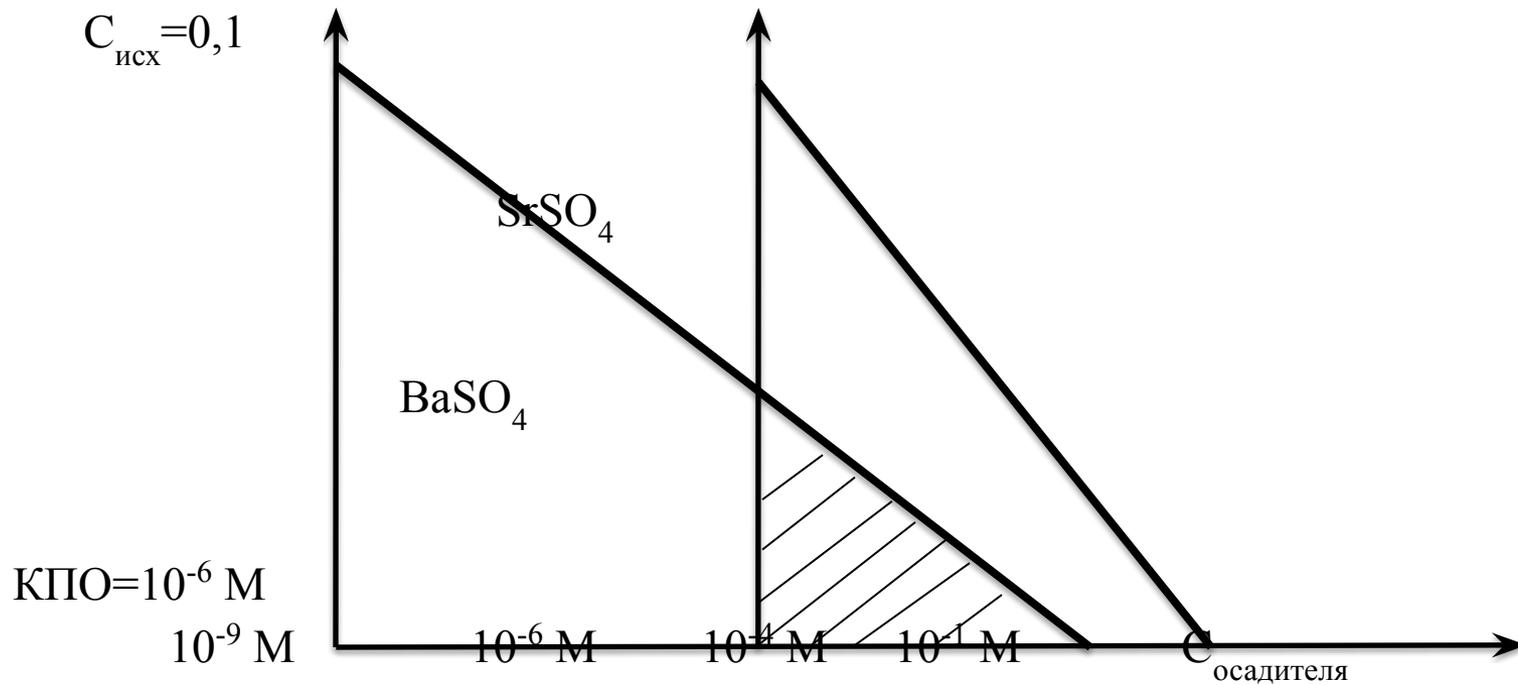
$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ для нач.ос. $\text{Sr}^{2+} = K_s^\circ(\text{SrSO}_4) / C(\text{Sr}^{2+}) = 10^{-7} / 0,1 = 10^{-6} \text{M}$

$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ для конца.ос. $\text{Ba}^{2+} = K_s^\circ(\text{BaSO}_4) / 10^{-6} = 10^{-10} / 10^{-6} = 10^{-4} \text{M}$

$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ для конца.ос. $\text{Sr}^{2+} = K_s^\circ(\text{SrSO}_4) / 10^{-6} = 10^{-7} / 10^{-6} = 10^{-1} \text{M}$

Частичное совместное осаждение

C_i



Фракционированное (раздельное) осаждение

Возможно ли раздельно осадить Mg^{2+} и Fe^{3+} из их 0,1 М растворов действием NaOH?

Решение: В справочнике находим $K_s^o(Fe(OH)_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$,
 $K_s^o(Mg(OH)_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$. Рассчитываем $C(OH^-)$ для начала осаждения
ионов Fe^{3+} : $C(OH^-)_{нач.} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,1}} = 8,6 \cdot 10^{-13} M$, pH=1,93

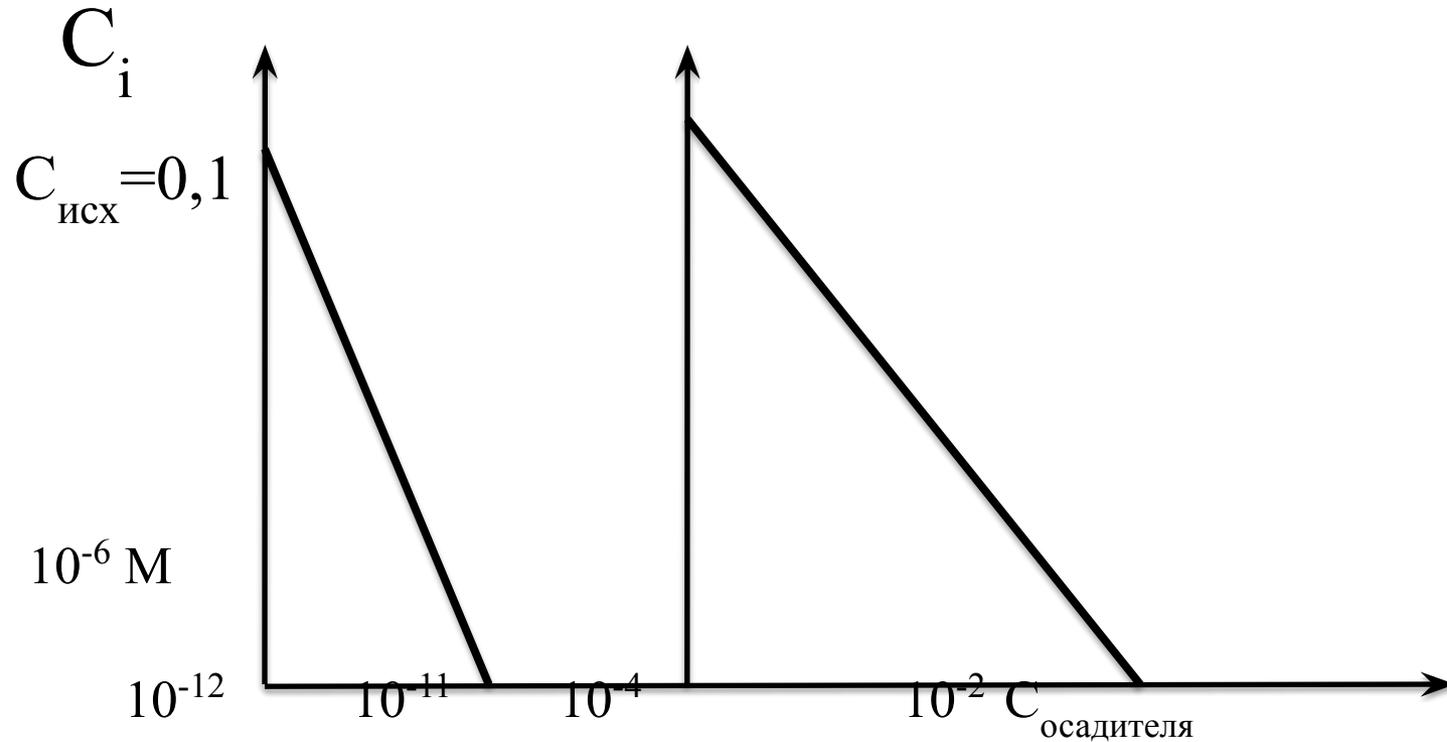
и конца осаждения ионов Fe^{3+} : $C(OH^-)_{кон.} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} M$, pH=3,6.

Аналогично и для Mg^{2+} : $C(OH^-)_{нач.} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-5} M$, pH = 9,9;

$C(OH^-)_{кон.} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,4 \cdot 10^{-2} M$, pH = 12,4.

Разделение возможно в интервале pH 4 – 9.

Фракционированное (раздельное) осаждение



Важнейшие осадители

- Кислоты: HCl , H_2SO_4 , H_2S , коричная кислота.
- Основания: NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 8-оксихинолин
- Соли: Na_2CO_3 (K_2CO_3), Na_2HPO_4 (K_2HPO_4), KI , AgNO_3 , BaCl_2 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Растворение осадков

Критерий полноты растворения осадков:

10^{-2} моль/л.

$S_{\text{м.р. эл-та, содержащего осаждаемый ион}} \geq 10^{-2} \text{ М}$
или ($\geq 2 \cdot 10^{-2}$, $\geq 5 \cdot 10^{-2}$)

Растворение осадков

Растворение осадка происходит при $ИП < K_s^o$

Уменьшение концентрации ионов осадка возможно при:

1. сильном разбавлении;
2. связывании ионов осадка в малодиссоциированный (слабый) электролит;
3. образовании из ионов осадка газообразного соединения;
4. связывание ионов осадка в комплексное соединение;
5. окисление или восстановление ионов осадка.

Растворение осадков

Пример 1. $K_s^\circ(\text{MgCO}_3) = 3,1 \cdot 10^{-5}$;

$$S = \sqrt{K_s^\circ(\text{MgCO}_3)} = \sqrt{3,1 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ М или}$$

$$S(\text{г/л}) = S \cdot M = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 84 \text{ г/моль} = 0,47 \text{ г/л}$$

Следовательно, осадок массой 0,5 г растворится практически полностью, если раствор разбавить водой до 1 л.

Растворение осадков



$$K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \cdot 10^{-10} ; K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Константа равновесия этой реакции

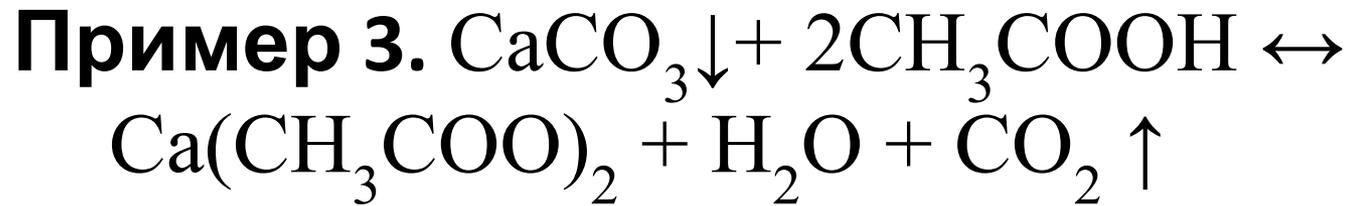
$$K = K_s^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2) / K_b^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$$

$$6 \cdot 10^{-10} / (1,76 \cdot 10^{-5})^2 = 1,94 \approx 2, \text{ что больше } 1,$$

следовательно, реакция протекает.

Применяется для отделения Mg^{2+} от других катионов V группы.

Растворение осадков



Константа равновесия этой реакции

$K = 6 \cdot 10^{-2}$ больше 10^{-4} , реакция растворения протекает при избытке CH_3COOH

Применяется для получения раствора катионов III группы после перевода их сульфатов в карбонаты.

Растворение осадков

Пример 4. Вопрос: Будут ли полностью растворяться в концентрированном аммиаке AgCl и AgBr?

Ответ: Рассчитаем долю свободных ионов Ag^+ в 13 М растворе аммиака:

$$\alpha(\text{Ag}^+) = 1 / (1 + \beta_1 C(\text{NH}_3) + \beta_2 C(\text{NH}_3)^2) = \\ 1 / (1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 13 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (13)^2) = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Тогда $S(\text{AgCl}) = C(\text{Cl}^-) = K_s^\circ(\text{AgCl}) / \alpha(\text{Ag}^+) =$
 $1,78 \cdot 10^{-10} / 3,5 \cdot 10^{-10} = 0,5 \text{ М,}$ что больше 10^{-2} М.

$S(\text{AgBr}) = C(\text{Br}^-) = K_s^\circ(\text{AgBr}) / \alpha(\text{Ag}^+) = 5,3 \cdot 10^{-13} / 3,5 \cdot 10^{-10} =$
 $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ М,}$ что меньше 10^{-2} М, следовательно, AgCl растворяется полностью, а AgBr – частично.

Растворение осадков

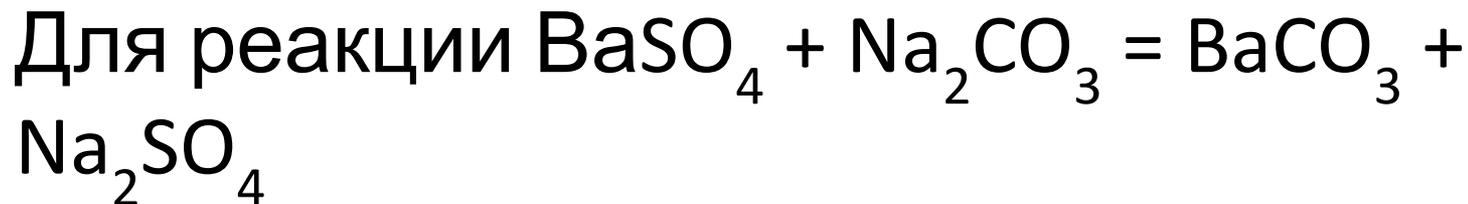
Пример 5.



Окисление сульфид-ионов до свободной серы приводит к растворению осадка **CuS**.

Перевод одних осадков в другие

Необходимость такого перевода возникает при анализе смеси катионов III группы.



Константа равновесия $K =$

$$K_s^\circ(\text{BaSO}_4)/K_s^\circ(\text{BaCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10}/4 \cdot 10^{-10} = 0,275$$

Так как эта величина меньше 1, то степень протекания такой реакции меньше 50%.

А сколько именно?

Перевод одних осадков в другие

Константа равновесия $K = [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}] = 0,275$

Поскольку $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_0 = \text{const}$, то

$K = [\text{SO}_4^{2-}]/(C_0 - [\text{SO}_4^{2-}])$, откуда $[\text{SO}_4^{2-}] = C_0 K/(1+K) =$

$C_0 \cdot x$, где x – это та часть карбонат-иона, которая перешла в осадок, что соответствует доле BaSO_4 , перешедшей в BaCO_3 . Эта величина равна:

$X = 0,275/(1+0,275) = 0,216 = 21,6\%$. Следовательно, при однократной обработке осадка BaSO_4 в BaCO_3 перейдет его только около 20%, поэтому для полного перевода сульфата бария в карбонат бария такую обработку необходимо повторить не менее 5 раз, заменяя раствор карбоната натрия на свежий, свободный от сульфат-ионов.