

ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ГЕТЕРОГЕННЫМ РАВНОВЕСИЯМ

**лектор – проф. Васюк С. А.
2016**

План

1. Теория сильных электролитов.
2. Закон действующих масс. Константа равновесия.
3. Гетерогенные равновесия в системе «осадок - насыщенный раствор малорастворимого электролита».
4. Произведение растворимости и его связь с растворимостью.
5. Условия образования осадков.
6. Факторы, влияющие на растворимость.
7. Дробное осаждение.
8. Перевод одних малорастворимых осадков в другие.
9. Применение реакций осаждения в аналитической химии.

Теория сильных электролитов Дебая- Хюккеля

Активность (a) - это мера реального поведения вещества в растворе. Ее значение связано с молярной концентрацией иона:

$$a = f \cdot C_M,$$

где **f** – коэффициент активности, характеризующий степень отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов.

Для бесконечно разбавленных растворов $f=1$, для реальных растворов $a < C_M$.

Ионная сила раствора (I) равна полусумме произведений концентраций отдельных ионов на квадрат их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

где C_i – концентрация иона, моль/л;
 Z_i – величина заряда иона.

Для равновесной химической реакции:



Скорость прямой реакции: $V_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b$;
Скорость обратной реакции: $V_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d$,

где k_1 , k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции, постоянные при данной температуре;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – концентрации исходных веществ и продуктов реакции, моль/л;

a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{равн.}} = K_C$$

$$K_{\text{равн.}}^0 = K_T^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

где a_A, a_B, a_C, a_D - активности исходных веществ А и В и продуктов реакции С и D.

Для электролита



$$K_{\text{равн.}} = \frac{a_{K^{m+}}^n \cdot a_{A^{n-}}^m}{a_{K_n A_m}}$$

$$a_{K_n A_m} = 1$$

$$ПР_T = a_{K^{m+}}^n \cdot a_{A^{n-}}^m$$

Концентрационное произведение растворимости:

$$ПР_c = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m$$

Для BaSO_4 – электролита однитипного
состава (бинарного электролита)

$$\Pi_{\text{BaSO}_4} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\Pi_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – электролита неоднотипного
состава

$$\Pi\text{P}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

$$\Pi\text{P}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Для бинарных электролитов:

$$P_{KA} = \sqrt{\Pi P_{KA}}$$

Для любых осадков:

$$P_{K_nA_m} = \sqrt[n+m]{\frac{\Pi P_{K_nA_m}}{n^n \cdot m^m}}$$

$$\Pi P = m^m \cdot n^n \cdot P^{m+n}$$

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

$$\text{P}_{\text{mCa}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{\text{ПР}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7,13 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{IP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}, [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{IP}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$\text{IP}_{\text{AgI}} = 8,30 \cdot 10^{-17}, [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{IP}_{\text{AgI}}} = \sqrt{8,30 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ МОЛЬ/Л}$$

Формула осадка	ПР	P_M	$[Ag^+]$, моль/л
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = P_M(AgCl) = 1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag_2CrO_4	$1,10 \cdot 10^{-12}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] = 2P_M(Ag_2CrO_4) = 1,30 \cdot 10^{-4}$
Ag_3PO_4	$1,30 \cdot 10^{-20}$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$[Ag^+] = 3P_M(Ag_3PO_4) = 1,40 \cdot 10^{-5}$

Природа осадка: $PR_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$

$PR_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

$PR_{PbCO_3} = 7,5 \cdot 10^{-14}$

Пример. Вычислите, во сколько раз растворимость (в г/л) карбоната марганца(II) в чистой воде превышает растворимость этой соли в 0,05 М растворе карбоната натрия. $\text{ПР}_{\text{MnCO}_3} = 1,8 \cdot 10^{-11}$.

$$\text{В воде } P_{\text{M}} = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-11}} = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$M_{\text{MnCO}_3} = 114,95 \text{ г/моль}$$

$$P_{\text{S}} = P_{\text{M}} \cdot M_{\text{MnCO}_3} = 4,24 \cdot 10^{-6} \cdot 114,95 = 4,87 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

Растворимость MnCO_3 в 0,05 М растворе Na_2CO_3 определяется концентрацией ионов Mn^{2+} .

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,05 \text{ М}$$

$$\text{ПР}_{\text{MnCO}_3} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,05} = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$P_s = 3,6 \cdot 10^{-10} \cdot 114,95 = 4,14 \cdot 10^{-8} \text{ г/л}$$

$$\frac{P_{s \text{ в } \text{H}_2\text{O}}}{P_{s \text{ в } \text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{4,87 \cdot 10^{-4}}{4,14 \cdot 10^{-8}} = 1,18 \cdot 10^4 \text{ раз}$$

Пример. Вычислите, во сколько раз растворимость сульфита кальция в чистой воде меньше растворимости его в 0,1 М растворе нитрата натрия. $IP_{CaSO_3} = 1,3 \cdot 10^{-8}$.

В воде:

$$P_M = \sqrt{IP} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-8}} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

В растворе $NaNO_3$:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 1,14 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 1,14 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = 0,10$$

По табл. $f_{Ca^{2+}} = f_{SO_3^{2-}} = 0,37$

Т.к. $IP = [Ca^{2+}] \cdot [SO_3^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_3^{2-}}$

$$P_M = \sqrt{\frac{IP}{f^2}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{0,37^2}} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\frac{P_{M \text{ в } NaNO_3}}{P_{M \text{ в } H_2O}} = \frac{3,08 \cdot 10^{-4}}{1,14 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \text{ раза}$$

$$\text{ПР CaSO}_{4(\text{в воде})} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПР CaSO}_{4(\text{в этаноле})} = 10^{-10}$$

$\text{ПР CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $\text{ПР BaSO}_4 = 1,0 \cdot 10^{-10}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10} ;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$



$$K_p = \frac{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,58 \cdot 10^3$$

Применение реакций осаждения:

- обнаружения катионов и анионов;
- разделения по группам катионов или удаления групп ионов из раствора, например, при дробном анализе на K^+ удаляют все остальные катионы добавлением Na_2CO_3 ;
- выделения из смеси определенных ионов и концентрирования малых (следовых) количеств, соосаждения на коллекторе с органическими и неорганическими осадителями;
- количественного анализа (гравиметрия, осадительное титрование).