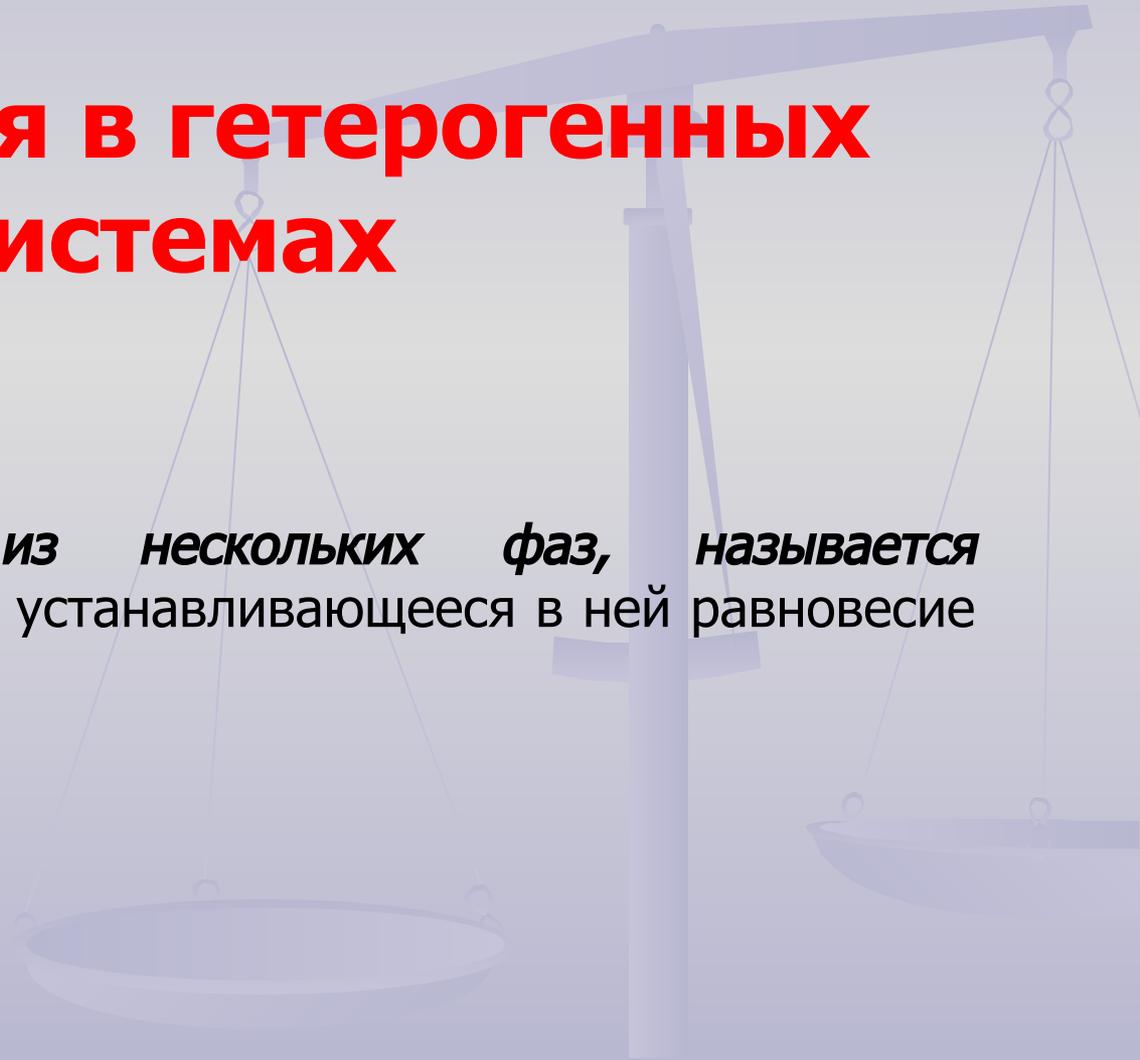


# ЛЕКЦИЯ 9

## Равновесия в гетерогенных системах

*Система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной системой, а устанавливающееся в ней равновесие – гетерогенным.*



# Константа растворимости

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

В системе устанавливается динамическое равновесие:



где  $V_1 = V_2$

$$K_P = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \text{const}$$

Учитывая, что  $a_{\text{AgCl}} = \text{const}$ , получим:

$$K'_P = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

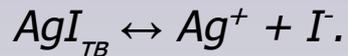
Полученную константу называют **термодинамической константой растворимости**  $K_S^0$  или **произведением растворимости (ПР)**:

$$K_S^0 = \text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

**Задача 1:** Установлено, что концентрация ионов серебра в насыщенном растворе йодида серебра составляет  $1,08 \cdot 10^{-6}$  г/л. Вычислите константу растворимости йодида серебра.

*Решение:*

Равновесие в гетерогенной системе описывается уравнением:



Константа растворимости йодида серебра равна:

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

Найдем молярную концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgI:

$$[\text{Ag}^+] = C(\text{Ag}) = \frac{T(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{1,08 \cdot 10^{-6}}{108} = 10,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

В соответствии с уравнением равновесия молярные концентрации ионов иода и серебра в насыщенном растворе равны между собой:  $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$ , следовательно

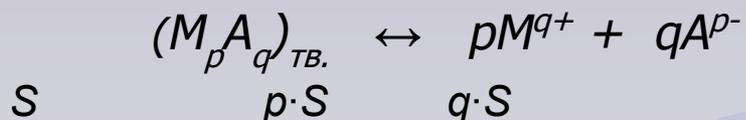
$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = (10,00 \cdot 10^{-9})^2 = 100 \cdot 10^{-18} = 10,0 \cdot 10^{-17}$$

*Ответ:*

$$K_S(\text{AgI}) = 10,0 \cdot 10^{-17} \text{ (для сравнения } \text{ПР}_{\text{табл.}} = 9,98 \cdot 10^{-17}\text{)}.$$

## Растворимость, ее связь с константой растворимости

Под **растворимостью** ( $S$ ) понимают молярную концентрацию малорастворимого соединения в насыщенном растворе.



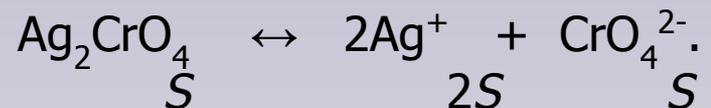
Выразим  $K_S$  через растворимость:

$$K_S = [M]^p \cdot [A]^q = (p \cdot S)^p \cdot (q \cdot S)^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q}$$

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{p^p \cdot q^q}}, \text{ откуда}$$

**Задача:** Рассчитайте растворимость хромата серебра, если  $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,29 \cdot 10^{-12}$ .

*Решение:* В насыщенном растворе устанавливается равновесие (под уравнением обозначены равновесные концентрации соответствующих частиц, выраженные через растворимость соли – S):



Константу растворимости хромата серебра выразим через растворимость:

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

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,29 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

*Ответ:* растворимость хромата серебра составляет  $6,86 \cdot 10^{-5}$  моль/л

## Сравнение способности малорастворимых соединений к растворению по величине $K_S$

Для сравнения растворимости осадков можно использовать величину константы растворимости, но так можно поступать лишь в том случае, когда малорастворимые соли имеют одинаковый стехиометрический состав. Например, сравнивая величины  $K_S$  сульфатов щелочноземельных металлов, имеющих одинаковый стехиометрический состав 1:1

$$K_S(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; \quad K_S(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}; \quad K_S(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

*наиболее растворимая*  *наименее растворимая*

Если стехиометрический состав солей различен, то необходимо рассчитать растворимость соли (чем она меньше, тем менее растворимой является соль).

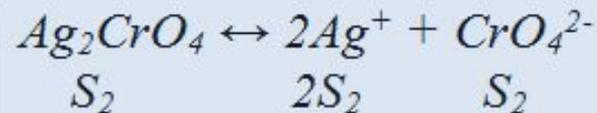
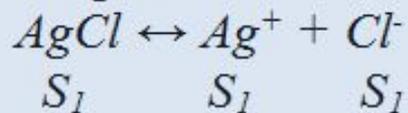
**Задача:** Какая из солей наиболее растворима:  $\text{AgCl}$  или  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

Решение: По справочнику найдем значения  $K_S$ :

$$K_{S1}(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{S2}(Ag_2CrO_4) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

Распишем равновесия, выразив равновесные концентрации через растворимость:



Выразим  $K_S$  через растворимость каждой соли:

$$K_{S1} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S_1^2$$

$$K_{S2} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2S_2)^2 \cdot (S_2) = 4S_2^3$$

Вычислим растворимость каждой из солей:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sqrt{K_S} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = \\ &= 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2 &= \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,29 \cdot 10^{-12}}{4}} = \\ &= 6,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

## Влияние одноименного иона на растворимость осадка

При увеличении концентрации одного из ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе концентрация другого иона уменьшается.

Вычислим растворимость соли состава  $M_p A_q$  в насыщенном растворе в присутствии одноименных ионов  $A^{p-}$  в концентрации  $C(A)$  моль/л (активной концентрации  $a_A$ ).

В растворе устанавливается равновесие в соответствии с уравнением:



Обозначим растворимость соли через  $S$ , тогда концентрация катионов в растворе  $[M]$  составит  $pS$ , а активная концентрация анионов  $[A]$ :  $[a_A + qS]$  моль/л.

Константа растворимости будет равна:

$$K_S = [M]^p \cdot [A]^q = (pS)^p \cdot [a_A + qS]^q$$

Поскольку обычно  $a_A \gg q \cdot S$ , то можно считать  $[a_A + q \cdot S] \approx a_A$ , следовательно,

$$K_S = (pS)^p \cdot a_A^q, \quad \text{откуда} \quad S = \sqrt[p]{\frac{K_S}{p^p \cdot a_A^q}}$$

Рассчитанное значение растворимости соли в присутствии одноименного иона оказывается существенно меньше, поскольку в знаменателе уравнения появляется активная концентрация этого одноименного иона, которая значительно выше его равновесной концентрации в насыщенном растворе малорастворимой соли.

**Задача:** Вычислите растворимость  $AgCl$  в 0,01 М растворе  $KCl$ .

**Решение:** в растворе устанавливается равновесие:  $AgCl_{me} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ .

$K_S(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$  (из справочника).

Обозначим растворимость  $AgCl$  через  $S$ ; тогда  $[Ag^+] = S$ ;  $[Cl^-] = [a_{Cl^-} + S] \approx a_{Cl^-}$ .

Рассчитаем ионную силу раствора (ионами, образовавшимися за счет растворимости малорастворимого соединения  $AgCl$ , пренебрегаем):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_K \cdot Z_K^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

По справочнику находим значение коэффициента активности хлорид-ионов при ионной силе раствора, равной 0,01:  $\gamma_{\pm} = 0,899$ .

Соответственно:  $a_{Cl^-} \approx C(KCl) \cdot \gamma_{\pm} = 0,01 \cdot 0,899 = 0,00899$  моль/л.

Подставим найденные величины в уравнение для вычисления  $K_S$ :

$K_S(AgCl) = S \cdot a_{Cl^-}$ , откуда получаем:

$$S = \frac{K_S}{a_{Cl^-}} = \frac{1,78 \times 10^{-10}}{0,00899} = 1,98 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

**Ответ:** Растворимость соли  $AgCl$  в 0,01 М растворе  $KCl$  составляет  $1,98 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Таким образом, растворимость хлорида серебра в присутствии избытка хлорид-ионов в концентрации 0,01 моль/л более чем в 1000 раз меньше ( $1,98 \cdot 10^{-8}$  моль/л) по сравнению с насыщенным раствором в отсутствие хлорида калия (см. предыдущий пример:  $S = 1,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Введение в насыщенный раствор одной соли других сильных электролитов, не содержащих одноименные ионы, приводит к увеличению растворимости осадка, т.к.

$$K_s^0 = K_s \cdot \gamma_M^p \cdot \gamma_A^q$$

## Условия выпадения осадка

Если произведение активных концентраций ионов в растворе в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, которое называют ионным произведением (ИП), превышает значение константы растворимости, то происходит выпадение осадка:

ИП  $\geq K_s$  – основное условие выпадения осадка;

ИП  $< K_s$  – условие растворения осадка.

Ионное произведение вычисляется по той же формуле, что и константа растворимости (произведение растворимости), но в уравнении используются не равновесные концентрации, а те, которые получились в растворе в результате растворения электролитов или сливания растворов. Выражают концентрации или активности ионов в моль/л, и, обычно, обозначают как  $C(X)$  или  $a_X$ .

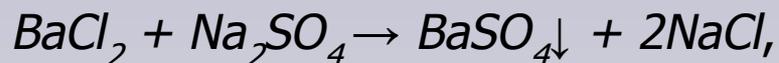
Например, ионное произведение при образовании малорастворимой соли состава  $M_p A_q$  следует записать в виде:

$$\text{ИП} = a_M^p a_A^q = C(M)^p \cdot C(A)^q$$

$a_M$ ,  $a_A$  – активности и, соответственно,  $C(M)$ ,  $C(A)$  – концентрации катиона и аниона в растворе после сливания реагентов (моль/л), которые способны вступать друг с другом в химическую реакцию с образованием малорастворимого соединения.

**Задача:** Выпадает ли осадок в растворе, содержащем  $BaCl_2$  в концентрации 0,02 моль/л и  $Na_2SO_4$  в концентрации 0,001 моль/л?

**Решение:** Напишем уравнение химической реакции:



в результате которой образуется малорастворимое соединение  $BaSO_4$ .

По справочнику  $K_S(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

*1) Приближенное вычисление без учета коэффициентов активности ионов в растворе.*

Ионное произведение сульфата бария будет вычисляться по формуле:

$$ИП = C(Ba^{2+}) \cdot C(SO_4^{2-}).$$

По условию задачи:  $C(Ba^{2+}) = C(BaCl_2) = 0,02$  моль/л;

$$C(SO_4^{2-}) = C(Na_2SO_4) = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Вычислим ИП:  $ИП = 0,02 \cdot 0,001 = 2 \cdot 10^{-5}$ .

Получили, что  $ИП > K_S$  ( $2 \cdot 10^{-5} > 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), следовательно, малорастворимое соединение  $BaSO_4$  в данном случае выпадет в осадок.

## 2) Вычисления с учетом коэффициентов активности ионов в растворе:

$$\text{ИП} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Для нахождения коэффициентов активностей рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 = \frac{1}{2} \left[ C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot Z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right]$$

$$C_{\text{Ba}^{2+}} = C(\text{BaCl}_2) \quad C_{\text{Cl}^-} = 2C(\text{BaCl}_2) \quad C_{\text{Na}^+} = 2C(\text{Na}_2\text{SO}_4) \quad C_{\text{SO}_4^{2-}} = C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$I = \frac{1}{2} \left[ 2 \times 10^{-2} \times 2^2 + 4 \times 10^{-2} \times 1^2 + 2 \times 10^{-3} \times 1^2 + 1 \times 10^{-3} \times 2^2 \right] = 0,063$$

По справочнику для найденного значения ионной силы раствора находим:

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,420$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,422$$

Следовательно,  $\text{ИП} = 0,02 \cdot 0,420 \cdot 0,001 \cdot 0,422 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ .

Пришли к тому же выводу:  $\text{ИП} > K_s$  ( $3,5 \cdot 10^{-6} > 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), т.е. малорастворимое соединение  $\text{BaSO}_4$  выпадет в осадок (однако, ИП с учетом коэффициентов активностей получилось в 5,7 раза меньше, чем в случае приближенных расчетов с использованием концентраций ионов!).

**Задача:** В какой последовательности будут выпадать галогениды серебра при добавлении раствора нитрата серебра к раствору, содержащему хлорид-, бромид- и иодид-ионы в равных концентрациях?

*Решение:*

Растворимость галогенидов серебра увеличивается в соответствии со значениями констант:

$K_S(\text{AgI}) = 2,3 \cdot 10^{-16} < K_S(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13} < K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ , следовательно соли будут выпадать в следующем порядке:



Менее растворимая соль  $\longrightarrow$  более растворимая соль.