

# **Лекция 6**

## **Гетерогенное равновесие осадок – насыщенный раствор**

## Основные понятия

*Тип реакции* — реакция комплексообразования

*Титрант* — комплексообразователь

*Реакция комплексообразования* — взаимодействие ионов металла с молекулами или ионными частицами, имеющими по меньшей мере один атом с неподеленной парой электронов, т.е. с веществами, являющимися донорами электронов

## Термодинамическое произведение растворимости

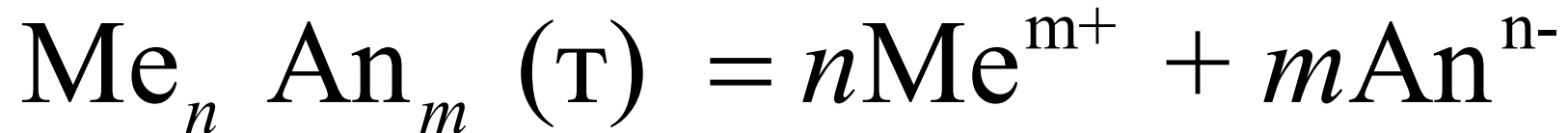
В аналитической химии, помимо гомогенных систем, используются *гетерогенные системы*.

Прежде всего это *реакции осаждения* в которых существует *равновесие* между *осадком*, образующимся при осаждении, и *раствором*, соприкасающимся с осадком соответствующего вещества.

*Насыщенный раствор* - раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой.

В насыщенном растворе **скорость растворения** осадка (перехода ионов с поверхности твердой фазы в раствор), **равна скорости осаждения** растворенных ионов на поверхности.

Количественно равновесие малорастворимого соединения  $Me_nAn_m$  с его насыщенным раствором



**Константа равновесия**

$$K^{\circ} = \frac{a_{Me}^n \cdot a_{An}^m}{a_{Me_nAn_m}} \cdot$$

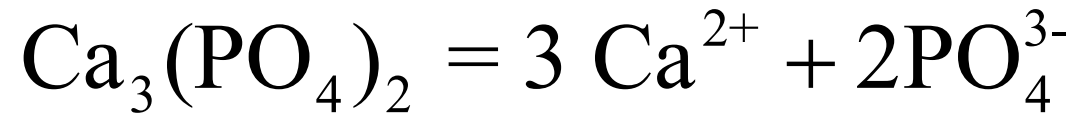
Активность твердого соединения  $a_{\text{Me}_n\text{An}_m}$  постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_S^\circ = K^\circ \cdot a_{\text{Me}_n\text{An}_m} = a_{\text{Me}}^n \cdot a_{\text{An}}^m.$$

$K_S^\circ$  - *термодинамическое произведение растворимости*, или *произведение активностей*.

$K_S^\circ$  - в **насыщенном** растворе малорастворимого соединения произведение **активностей** ионов этого соединения в **степенях**, равных его стехиометрическим коэффициентам, есть величина **постоянная** при данной температуре.

*Пример*



$$K_s^\circ = a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

Связь активности с  
коэффициентом активности и ионной силой раствора

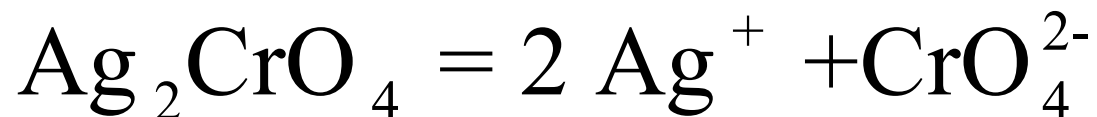
$$a = c \cdot \gamma \quad \lg \gamma = \frac{-0.5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

Для приближенных расчетов вместо активностей можно использовать равновесные концентрации ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе.

$K_S$  - *произведение растворимости*, или *концентрационное произведение растворимости*

$$K_S(\text{Me}_n\text{An}_m)=[\text{Me}]^n[\text{An}]^m$$

*Пример*



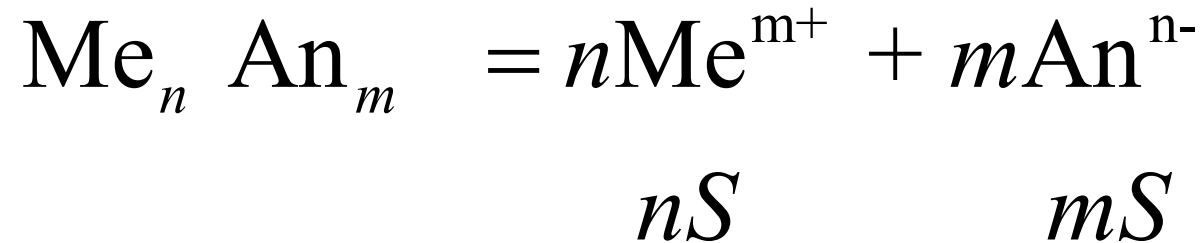
$$K_S=[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

## Растворимость осадков

*Растворимость* ( $S$ ) — это равновесная концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Если в растворе находятся только ионы осадка (нет сольватированных форм, ассоциатов, продуктов побочных реакций)  $S$  (моль/л).

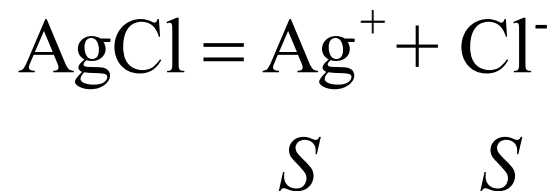
Связь между произведением растворимости и растворимостью



$$K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

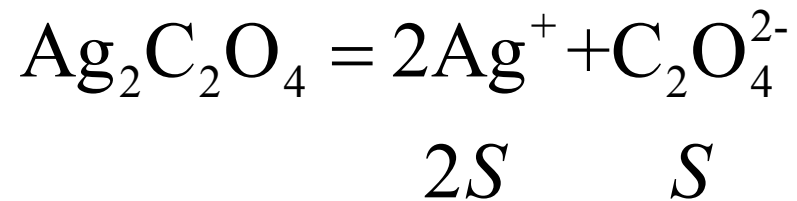
$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n m^m}}$$

*Пример*



$$K_s = S^2$$

$$S = \sqrt[1+1]{\frac{K_s}{1^1 \cdot 1^2}} = \sqrt{K_s}$$

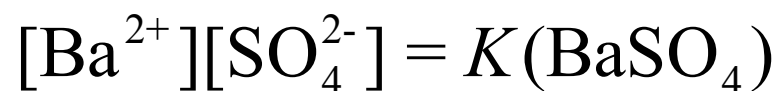


$$K_s = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

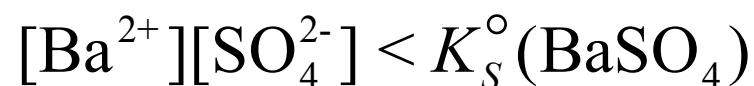
$$S = \sqrt[2+1]{\frac{K_s}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

## Условие выпадения осадка

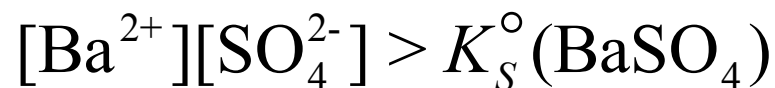
**Насыщенный раствор** - произведение концентраций его ионов достигает величины произведения растворимости.



**Ненасыщенный раствор** - концентрация растворенного вещества ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:



**Пересыщенный раствор** - ионное произведение превысит произведения растворимости, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу.



Малорастворимый электролит **будет осаждаться** до тех пор, пока ионное произведение не станет **равным** произведению растворимости осадка.

Затем **устанавливается** равновесие между осадком и раствором, и осажждение **прекращается**.

**Не существует** веществ, абсолютно не растворимых в воде. При осаждении в растворе всегда **остается** какое-то количество ионов, отвечающих величине произведения растворимости.

**Практически полное осажждение** - количество ионов ( **$< 10^{-6}$  моль/л**) и выполнению последующих аналитических реакций не мешает.

**Пример.** 0.02 М BaCl<sub>2</sub> и 0.02 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равных объемов

$$K_s (\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

Концентрация иона  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$  моль/л

*Произведение концентраций*  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \cdot 0.01 = 1 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.02 \text{ моль/л}$$

$$I = \frac{1}{2} (0.01 \cdot 2^2 + 0.01 \cdot 2^2 + 0.02 \cdot 1^2 + 0.02 \cdot 1^2) = 0.06$$

$$\lg \gamma = \frac{-0.5 \cdot 2^2 \sqrt{0.06}}{1 + \sqrt{0.06}} = -0.4$$

*Произведение активностей*  $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$

## **Факторы, влияющие на растворимость**

- *Температура*

Процесс растворения эндотермический, необходимы большие затраты энергии для разрушения кристаллической решетки.

*Повышение температуры* ведет *к увеличению растворимости.*

- *Влияние растворителя.*

Подобное растворяется в подобном

- *Влияние сильных электролитов.*

1. Влияние сильного электролита, не имеющего общего иона с осадком

**Солевой эффект** - присутствие сильного электролита, не имеющего с осадком одноименного иона, **увеличивает растворимость** за счет снижения активности ионов в растворе.

**Пример.** AgCl в воде и в присутствии 0.05 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

*в воде*  $S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-10}} = 1.3 \cdot 10^{-5}$  (моль/л).

*в присутствии* NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

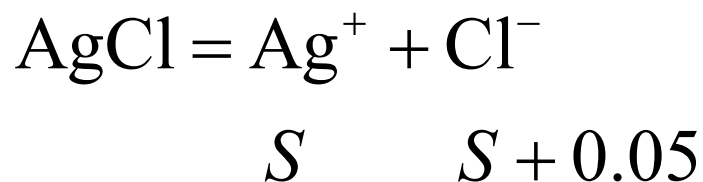
$$I = \frac{1}{2} (0.05 \cdot 1^2 + 0.05 \cdot 1^2) = 0.05 \quad \lg \gamma = \frac{-0.5 \cdot 1^2 \sqrt{0.05}}{1 + \sqrt{0.05}} = -0.09 \quad \gamma = 0.8$$

$$S = \frac{\sqrt{K_s^\circ(\text{AgCl})}}{\gamma} = \frac{\sqrt{1.6 \cdot 10^{-10}}}{0.8} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

## 2. Влияние сильного электролита, имеющего общий ион с малорастворимым соединением

В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, **растворимость** осадка **уменьшается** вследствие увеличения концентрации одного из ионов малорастворимого соединения в растворе.

**Пример.** AgCl в присутствии 0.05 М NH<sub>4</sub>Cl.



$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot (S + 0.05) \approx S \cdot 0.05$$

$$S = \frac{K_s(\text{AgCl})}{0.05} = \frac{1.6 \cdot 10^{-10}}{0.05} = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

# Влияние различных факторов на полноту осаждения

- Растворимость осаждаемого соединения

Осаждение будет более полным, чем менее растворимо то соединение, в виде которого осаждается данный ион.

*Пример*

|       | $\text{PbCl}_2$     | $\text{PbSO}_4$ | $\text{PbS}$       |
|-------|---------------------|-----------------|--------------------|
| $K_s$ | $10^{-5}$           | $10^{-8}$       | $10^{-27}$         |
| $S$   | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-4}$       | $5 \cdot 10^{-14}$ |

- Влияние осадителя

Полуторный избыток осадителя

## • Значение pH раствора

Значение pH раствора существенным образом может влиять на полноту осаждения. Влияние особенно заметно при осаждении малорастворимых гидроксидов, а также солей слабых и сильных кислот.

Кислоту или щелочь добавляют по каплям, перемешивая раствор. Часто используют для регулирования pH буферные смеси, способные поддерживать значение pH в процессе осаждения в заданном интервале.

Осаждения малорастворимых гидроксидов. От концентрации  $[\text{OH}^-]$  зависит, выпадет ли осадок и будет ли его осаждение практически полным. Важно знать pH начала осаждения ( $\text{pH}_{\text{н.о.}}$ ) и pH конца осаждения ( $\text{pH}_{\text{к.о.}}$ )

*Пример*  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из 0.01 М раствора  $\text{Mg}^{2+}$ .

Из величины  $K_s = 6 \cdot 10^{-10}$  легко рассчитать концентрацию  $[\text{OH}^-]$  - иона, при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{н.о.}} = \sqrt{\frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pH}_{\text{н.о.}} = 14 + \lg 2.5 \cdot 10^{-4} = 14 - 3.6 = 10.4$$

Осаждение считается полным тогда, когда концентрация осаждаемого иона  $10^{-6}$  моль/л.

$$[\text{OH}^-]_{\text{к.о.}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pH}_{\text{к.о.}} = 14 + \lg 2.5 \cdot 10^{-2} = 12.4$$

- $\text{pH} > 12,4$ , то осаждение  $\text{Mg}^{2+}$  будет еще более полным
- $\text{pH} < 12,4$  осаждение будет неполным
- $\text{pH} < 10,4$   $\text{Mg}^{2+}$  не будет осаждаться совсем

- **Дробное (фракционированное) осаждение**

Осаждение ионов из их смеси **происходит** в той последовательности, в какой **достигаются** произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива.

**Пример.**  $S^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  будет осаждаться первым при добавлении  $Pb^{2+}$

$$[Pb^{2+}]_{PbS} = \frac{K_s(PbS)}{[S^{2-}]} = 2.5 \cdot 10^{-26} \text{ (моль/л);}$$

$$[Pb^{2+}]_{PbSO_4} = \frac{K_s(PbSO_4)}{[SO_4^{2-}]} = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л).}$$

Для осаждения сульфида свинца требуется значительно меньшая концентрация сульфид-иона, чем для сульфата свинца.