

Гетерогенные равновесия

В системе, состоящей из раствора и осадка, идут два процесса - растворение осадка и осаждение.

Равенство скоростей этих двух процессов является условием равновесия.

Насыщенный раствор - это раствор, который находится в равновесии с осадком.

Применим закон действия масс к равновесию между осадком и раствором:



Поскольку $[\text{AgCl}_{\text{ТВ}}] = \text{const}$, имеем:

$$K \cdot [\text{AgCl}_{\text{ТВ}}] = K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

В общем виде для $\text{A}_m\text{B}_n(\text{тв.}) \rightleftharpoons m\text{A}^{+n} + n\text{B}^{-m}$ имеем:

$$K_S(\text{A}_m\text{B}_n) = [\text{A}^{+n}]^m \cdot [\text{B}^{-m}]^n.$$

Константа растворимости

Константа растворимости K_S (или произведение растворимости ПР) - произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, взятых в степенях, равных их коэффициентам, - есть величина постоянная и зависит лишь от температуры.

Примеры величин K_S для ряда солей:

$$K_S(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

$$K_S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Константа растворимости K_S связана с растворимостью малорастворимого соединения s

Растворимость

малорастворимого вещества

Растворимость малорастворимого вещества s – это молярная концентрация вещества в насыщенном растворе этого вещества

$$s = c = \frac{m}{M \cdot V}$$

Вещества могут быть разделены на

малорастворимые	$s < 10^{-4}$ моль/л
среднерастворимые	$10^{-4} \leq s \leq 10^{-2}$ моль/л
хорошо растворимые	$s > 10^{-2}$ моль/л

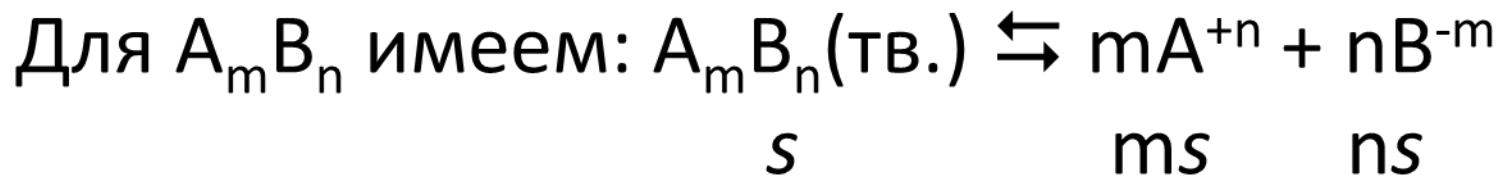
Растворимость соединений s связана с их произведением растворимости K_s .

СВЯЗЬ K_s И s



$$[\text{AgCl}_{\text{p-p}}] = s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Отсюда $K_{S \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2$ и $s = \sqrt{K_s}$.



$$K_S(\text{A}_m\text{B}_n) = [\text{A}^{+n}]^m \cdot [\text{B}^{-m}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{m+n} \text{ и}$$

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

Задача

Задача. Найти растворимость AgCl ($K_S=1,6 \cdot 10^{-10}$) и Ag_2CrO_4 ($K_S=1,2 \cdot 10^{-12}$).

Решение. Для $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ имеем

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2, \quad s = \sqrt{K_S} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Для $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

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

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

Хотя обычно растворимость тем меньше, чем меньше K_S , в данном случае для соединений разных типов $s(\text{AgCl}) < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, хотя $K_S(\text{AgCl}) > K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Эффект общего иона

Добавление общего иона уменьшает растворимость малорастворимых соединений

Задача. Найти растворимость AgCl в $0,1 \text{ M}$ растворе NaCl .

Решение. $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
 $s \qquad \qquad s \qquad s+0,1 \approx 0,1$

$$K_{s \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Растворимость AgCl в воде (находили ранее) равна $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, растворимость AgCl в $0,1 \text{ M}$ NaCl равна $1,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л, т.е. в 10^4 раз

Солевой эффект

Увеличение ионной силы раствора увеличивает растворимость малорастворимых соединений

Поскольку концентрации ионов, образующихся при диссоциации малорастворимых соединений, то оказывается возможным использовать в выражениях K_s концентрации ионов, а не их активности. В тех случаях, когда в растворе присутствуют сильные электролиты, обуславливающие большую ионную силу раствора, необходимо в выражении для K_s подставлять активность ионов.

Солевой эффект слабее, чем эффект общего иона.

Так учет солевого эффекта при расчете растворимости AgCl в 0,1М растворе NaCl увеличивает растворимость в 1,64 раза, что меньше, чем эффект общего иона, уменьшающий растворимость, как показано ранее, в ~ 10000 раз.

Условие осаждения и растворения осадка

Для AgCl: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ и $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ имеем:

а) условие равновесия между осадком и раствором: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_s$

б) условие осаждения $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_s$; в ходе осаждения концентрации ионов уменьшаются до установления равновесия

в) условие растворения осадка или существования ненасыщенного раствора записывается в виде $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < K_s$; в ходе растворения осадка концентрация ионов увеличивается до установления равновесия

Задача

Задача. Выпадает ли осадок PbCl_2 при смешивании равных объемов растворов $0,1\text{M}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $0,2\text{M}$ NaCl , если $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Решение. После смешивания растворов имеем:

$[\text{Pb}^{2+}] = 0,05\text{M}$, а $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$.

Имея для $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $K_{s, \text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$, вычисляем величину $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$ для нашего раствора: $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0,05 \cdot 0,1^2 = 5 \cdot 10^{-4}$, что больше, чем $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Поэтому осадок образуется.