Закон действующих масс и его использование в расчетах

$$mA + nB \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} pC + qD$$

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

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

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

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

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

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.

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

где e - основание натурального логарифма;

ΔG° - стандартное изменение энергии Гиббса;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура

$К_f$ - функция активности

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

$$К^К = \frac{К^Т}{К_f}$$

Применение теории сильных электролитов в аналитических расчетах

Для раствора, содержащего 0,1 М $CaCl_2$, 0,2 М KCl и 0,1 М CH_3COOH, определить активность ионов кальция и хлорида, а также концентрационную константу уксусной кислоты.

Решение: $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$; $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

0,1 0,2 0,2 0,2

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

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

$a(Cl^-)= 0,4\cdot 0,84 = 0,336$

Расчет концентрационной константы

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$f_1 \qquad f_1$$

$$K^k = K^T / f_1^{\,2}$$

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

Константы сильных, слабых, хорошо и малорастворимых электролитов. Показатели констант

1. Константы распада электролита (К и рК): $pK = -\lg K$

$K_{дис.к-ты}$, $K_{дис.(осн-я)}$

$(ион.)$ $(иониз.)$

(K_a) (K_b)

$кисл.\ pK_a$ $основ.\ pK_b$

$K_S^{\ o}$ $pK_S^{\ o}$

$константа\ растворимости$

$K_{нест.}$ $pK_{нест.}$

$компл.ионов$

Константы образования (β и lg β)

$$\beta = \frac{1}{K}; \quad K = \frac{1}{\beta}$$ Пример: $HF \underset{\beta}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} H^+ + F^-$

Константы H_2O.

$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ по теории Аррениуса

$H_2O + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ по теории Бренстеда

$$K_{дис.H_2O} = \frac{[H^+]_{обр.} \cdot [OH^-]_{обр.}}{\underset{const.}{[H_2O]_{ост.} \approx C(H_2O)_{исх.}}}$$

$$K_{дис.H_2O} \cdot \underset{\approx const.}{[H_2O]_{ост.}} = [H^+]_{обр.} \cdot [OH^-]_{обр.}$$

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

$$n_{[H_2O]моль/л} = \frac{m_{H_2O}\ в/л}{M_{H_2O}\ г/моль} = \frac{1000\ г}{18\ г/моль} = 55{,}55\ моль$$

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

$K_W = 10^{-14}$ ионное произведение H_2O

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

10^{-12} при t = 100°C

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

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

Константы кислот и их показатели ($К_а$ и $рК_а$)

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

<u>Кислоты растворимые сильные</u>

1) Однопротонные

HCl, HBr, HI, HNO_3, $HMnO_4$, $HClO_4$, $HClO_3$ и др.

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ ($\alpha = 100\%$)

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

$$K_a^т = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{\underbrace{a_{(H^+ \cdot Cl^-)}}_{\text{ионные пары}}} \approx 1$$

для сильных кислот $К_а^к$ не существует

Константы кислот и их показатели ($К_а$ и $рК_а$)

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

$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-(\alpha = 100\%)$, $К_1^т \approx 1$

$К_1^к$ – не существует

$HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$

Сильные многопротонные кислоты являются сильными только по первой ступени.

Кислоты растворимые слабые

1) однопротонные

HF, HNO_2, $HClO$, CH_3COOH и др. $\alpha \leq 3\%$

$HF \Leftrightarrow H^+ + F^-$

$$K_a^к = \frac{[H^+]\cdot[F^-]}{[HF]} < 1 \qquad K_a^т = \frac{a_{H^+}\cdot a_{F^-}}{a_{HF}} < 1$$

Значение $К^К$ рассчитывают: $K_a^k = \frac{K_a^т}{K_f}$

Значение $К^т$ указывается в справочниках

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

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

$$\leq 1 \qquad \leq 1$$

$$K_a^k = \frac{K_{a\,к-ты}^T}{f_{H^+} \cdot f_{A^-}} \quad f_{H^+} = f_{A^-}$$

Если $f(H^+)$ и $f(F^-) = 1$, то $К_а^к = К_а^т$

это возможно в чистых растворах слабых кислот.

Если $f(H^+)$ и $f(F^-) < 1$, то $К_а^к > К_а^т$

это наблюдается в «грязных» растворах, т. е. содержащих различные сильные электролиты. Увеличение $К^к$ по сравнению с $К^т$ в присутствии сильных электролитов называется ***солевым эффектом***.

$К_{HF} = 10^{-4}$ $рК_{HF} = -\lg 10^{-4} = 4$

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	$HFHNO_2$	10^{-4}	4	более сильные
CH_3COOH		10^{-5}	5	
HClO		10^{-9}	9	

1) <u>двух- и многопротонные кислоты</u>

H_2S, H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4 и др.

$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^-$ $\quad K_1^к$ и $K_1^т < 1$

$\underline{HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{2-}}$ $\quad K_2^к$ и $K_2^т < 1$

$H_2S \Leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}$

$$K^{к}_{о,H_2S\ (общая)} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$K^{т}_{о,H_2S} = \frac{a^2_{(H^+)} \cdot a_{S^{2-}}}{a_{H_2S}}$$

$$K^{к(т)}_{о,H_2S} = K_1^{к(т)} \cdot K_2^{к(т)}$$

В общем случае:

$$К_{о}^{к(т)} = К_1 \cdot К_2 \cdot К_3 \cdot \ldots К_n$$

$$рК_{о}^{к(т)} = рК_1 + рК_2 + рК_3 + \ldots рК_n$$

Силу двух и многопротонных кислот устанавливают по значению $К_1$ (или $рК_1$), т.к. значение первой константы всегда больше последующих: $К_1 > К_2 > К_3 \ldots > К_n$, а $рК_1 < рК_2 \ldots < рК_n$. По $К_1$ и $рК_1$ сравнивают силу всех слабых кислот, включая однопротонные.

Константы оснований и их показатели ($К_b$ и $рК_b$)

- **Основания растворимые сильные**

однопротонные

- KOH, NaOH, LiOH, TlOH
- $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
- $\alpha = 100\%$; $К^к$ не существует; $К^т = 1$

двух- и многопротонные основания

- $Ba(OH)_2 \rightarrow BaOH^+ + OH^-$; $\alpha = 100\%$;
- $К_1{}^к$ не существует; $К_1{}^т = 1$
- $BaOH^+ \Leftrightarrow Ba^{2+} + OH^-$
- $Ba(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ – сильные основания, но только по 1-й ступени.

Основания растворимые слабые

1) однопротонные

$NH_3 \cdot H_2O$ (HOH), $CH_3NH_2 \cdot H_2O$, $C_5H_5N \cdot H_2O$

или: $NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [NH_3 \cdot H]OH \rightarrow NH_4OH$

$[CH_3NH_2 \cdot H]^+ OH^-$

$[C_5H_5NH]^+OH$

$NH_3 \cdot H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Основания растворимые слабые

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

$K_b^к$ – *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

$$HOH \cdot [H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2] \cdot HOH$$

"en" этилендиамин

R

<u>малорастворимые основания:</u> $Ca(OH)_2$ – сильное, но только по 1-й ступени

слабые: AgOH, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др. характеризуются, как и растворимые, $К_в^т$ и $рК_в^т$

$К_1 > К_2 > К_3 > \ldots > К_n$

$К_о = К_1 \cdot К_2 \cdot К_3 \cdot \ldots \cdot К_n$ $\quad рК = -\lg К$

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.

	$К_в$	$рК_в$	
$NH_3 \cdot H_2O$	$\approx 10^{-5}$	≈ 5	
$CH_3NH_2 \cdot H_2O$	$\approx 10^{-3}$		≈ 3 более сильное
“en”	$К_1 \approx 10^{-4}$	≈ 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.
- $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{K_{нест.}} Ag^+ + 2NH_3$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \xleftarrow{\beta_o} Ag^+ + 2NH_3$$

$K_{нест.}$, константа устойчивости β

$K_{ступенч.}$ и K_o $\beta_{ступ.}$ и β_o

Количество ступеней соответствует количеству лигандов в комплексном ионе:

$K_o = K_1 \cdot K_2 \ldots \cdot K_n$; $pK = -\lg K_{нест.}$

$\beta_o = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \ldots \cdot \beta_n$; $\lg \beta_o$

$pK_{нест.}$ всегда равен $\lg \beta$

$K_{o,нест.} \approx 10^{-7}$ $\beta_o = \dfrac{1}{K_{o,нест.}} = \dfrac{1}{10^{-7}} = 10^7$

$[Ag(NH_3)_2]^+$

$pK_o = -\lg 10^{-7} = 7$; $pK_{o,\ нест.} = 7$ $\lg \beta_o = 7$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \underset{\beta_2}{\overset{K_{1,н.}}{\rightleftarrows}} [AgNH_3]^+ + NH_3$$

$$[AgNH_3]^+ \underset{\beta_1}{\overset{K_{2,н.}}{\rightleftarrows}} Ag^+ + NH_3$$

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 $К_{нест.}$; или чем больше значение ее показателя, тем более прочный или более стабильный комплексный ион. Чем больше значение β или больше значение ее логарифма (lg β), тем более прочным является комплексный ион.

	$К_{о,\,нест.}$	$pК_{о,\,нест.}$	$\beta_о$	$\lg \beta_о$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$\approx 10^{-7}$	≈ 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: $AgOH$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$
3. Соли: $AgCl$, $BaSO_4$, $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $KFe[Fe(CN)_6]$
   - $CaCO_{3\,(т)} \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

$$K = \frac{[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]}{\underbrace{[CaCO_3]_{(т)}}_{\approx const}}$$

$$\underbrace{K_{дисс.}}_{K_s^o}\cdot[CaCO_{3(m)}] = [\underset{p-p}{Ca^{2+}}]\cdot[\underset{p-p}{CO_3^{2-}}]$$

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

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

$$K_{sKmAn}^{k} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \qquad K_s^{k}{}_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

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

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

	K_s^o		pK_s^o	
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	

$pK_s^o = -\lg K_s^o$

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

$CaCO_{3(т)} + 2CH_3COOH \Leftrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2CO_3$

1. $CaCO_{3(т)} \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_1 = K_s^{o}(CaCO_3)$
2. $CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ $\quad K_2 = K_{дис.,CH_3COOH}$
3. $CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ $\quad K_3 = K_{дис.,CH_3COOH}$
4. $H^+ + CO_3^{2-} \Leftrightarrow HCO_3^-$ $\quad K_4 = \beta_{HCO_3^-} = \dfrac{1}{K_{1,дис.,HCO_3^-}} = \dfrac{1}{K_{2,H_2CO_3}}$
5. $H^+ + HCO_3^- \Leftrightarrow H_2CO_3$ $\quad K_5 = \beta_{H_2CO_3} = \dfrac{1}{K_{1,H_2CO_3}}$

$$K_o = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{K_s^{o}{}_{CaCO_3} \cdot K_{1,CH_3COOH}^2}{(K_1 \cdot K_2)_{H_2CO_3}} = \frac{K_s^{o}{}_{CaCO_3} \cdot K_{CH_3COOH}^2}{K_{o,H_2CO_3}}$$

K_{o,H_2CO_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

- $[A]_{вст.} = 0,99$ моль/л; $[C]_{обр.} = 0,99$ моль/л;
  $[A]_{ост.} = 1 - 0,99 = 0,01$ моль/л;
- $[B]_{вст.} = 0,99$ моль/л; $[D]_{обр.} = 0,99$ моль/л;
  $[B]_{ост.} = 1 - 0,99 = 0,01$ 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 К равновесия (для реакции типа $A_{р\text{-}р} + B_{р\text{-}р} \leftrightarrow C_{р\text{-}р} + D_{р\text{-}р}$) составляет 10^4, а для обратной реакции 10^{-4}.

Расшифровка значений К для реакций типа $A_{р\text{-}р} + B_{р\text{-}р} \leftrightarrow C_{р\text{-}р} + D_{р\text{-}р}$

К > 1 “→” прямая реакция в стандартных условиях

К ≥ 10^4 “→” прямая реакция в стандартных условиях протекает практически полно

К >> 10^4 “→” прямая реакция в стандартных условиях протекает практически полно и ее нельзя сместить в сторону обратной реакции даже избытком реагента

К < 1 “←” обратная реакция в стандартных условиях

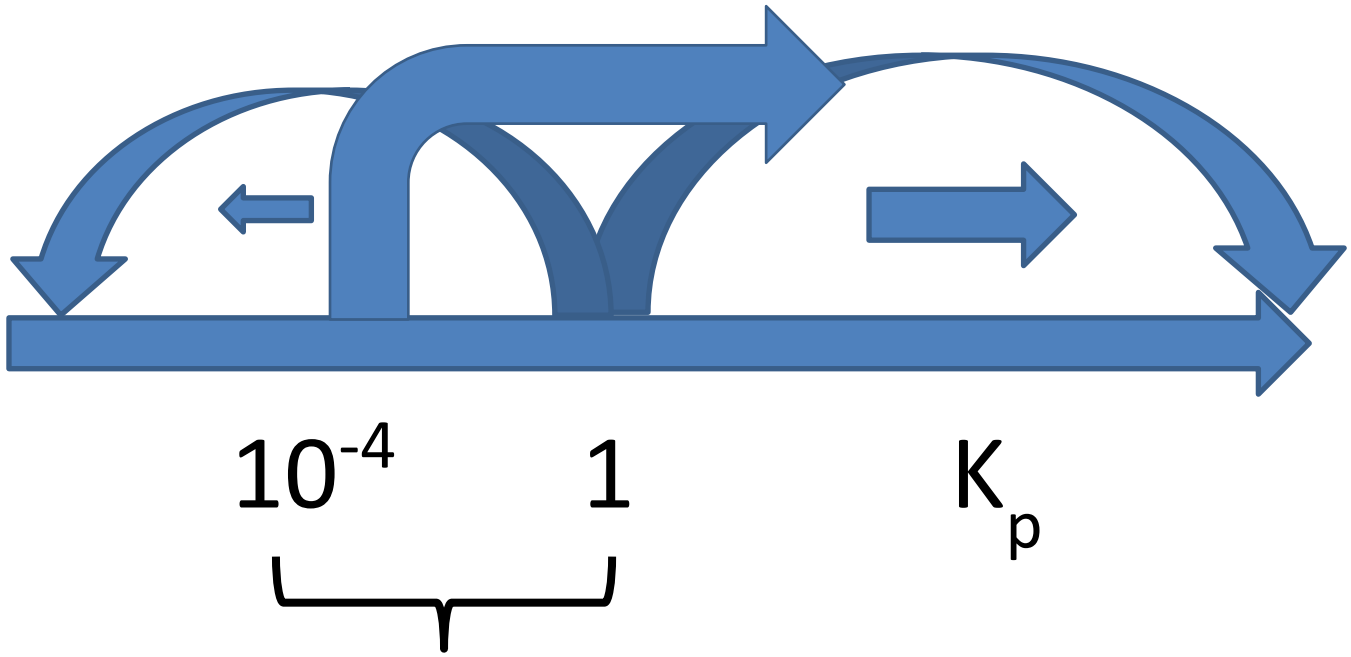
К ≤ 10^{-4} “←” обратная протекает в стандартных условиях практически полно

К << 10^{-4} “←” обратная протекает практически полно и ее нельзя сместить в сторону прямой реакции даже избытком реагента

К = 1 ↔ динамическое равновесие в стандартных условиях

К : 10^{-4} - 10^4 ↔ динамическое равновесие, которое можно смещать в желаемую сторону избытком реагента.

Расшифровка значений К для реакций типа $A_{р\text{-}р} + B_{р\text{-}р} \leftrightarrow C_{р\text{-}р} + D_{р\text{-}р}$



Вправо при избытке

реагента

Возможности К 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.

$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow \quad K = 1/K_s^o = 10^{18}$
K_s^o

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow \quad K = 1/K_s^o = 10^{10}$
K_s^o

$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2\downarrow \quad K = 1/K_s^o = 10^5$
K_s^o

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.

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 \leftrightarrow \underset{K_s^{\,o}}{\underline{CuCO_3}} \downarrow + Na_2SO_4$$

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 + 2\underset{K_W}{H_2O} \leftrightarrow \underset{K_s^{\,o}}{\underline{Cu(OH)_2}} \downarrow + Na_2SO_4 + \underset{K_O}{H_2CO_3}$$

$$2CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2\underset{K_W}{\underline{HOH}} \leftrightarrow \underset{K_s^{\,o}}{\underline{(CuOH)_2CO_3}} \downarrow + 2Na_2SO_4 + 2\,N\,a\,\underset{K_2,H_2CO_3}{\underline{HCO_3}}$$

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

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

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

Наиболее вероятна 3 реакция

Пример 3.

1. $CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \leftrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2CO_3$
   $K = 6 \cdot 10^{-2}$ $(10^{-4} – 10^4)$
2. $AgCl\downarrow + 2NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$ $K = 3 \cdot 10^{-3}$ $(10^{-4} – 10^4)$

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 К > π (функция π)

Константа К 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 К по закону действующих масс, но с произвольно задаваемыми концентрациями, т.е. с теми, которые имеются в данной ситуации.

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

К > π → К < π ← К = π ↔

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:*

$AgCl\downarrow + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$.

Константа равновесия этой реакции:

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

Из выражения для константы равновесия найдем концентрацию аммиаката серебра: обозначим $[Ag(NH_3)_2]^+ = x$, *тогда* $[Cl^-] = x$ *и* $K = x \cdot x/(13-x)^2$, *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:*

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

$V = \nu/C = 7 \cdot 10^{-4}$ *моль/0,72 моль/л* $= 9{,}7 \cdot 10^{-4}$ *л = 0,97 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:
- - осаждения
- - 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, $Fe(OH)_{3, \ldots}$
- Абсолютно нерастворимых солей в природе нет.

Взаимосвязь между S и K_s^o

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.

$$CaCO_{3(p-p)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$C = S \qquad C = S \qquad C = S$$

$$K_s^o{}_{CaCO3} = [Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}] = S_{CaCO3}\cdot S_{CaCO3} = S^2_{CaCO3}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
$$C = S \qquad C = 3S \quad C = 2S$$

$$K_s^o{}_{Ca3(PO4)2} = [Ca^{2+}]^3\cdot[PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3\cdot(2S)^2 = 3^3\cdot 2^2\cdot S^5{}_{Ca3(PO4)2}$$

В общем виде:

$$\mathbf{K_s^k{}_{KmAn} = m^m\cdot n^n\cdot S^{m+n}} \qquad \mathbf{K_s^т{}_{KmAn} = m^m\cdot n^n\cdot S^{m+n}\cdot f^m_{(Kn+)}\cdot f^n_{(Am-)}}$$

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

Решение: $Mg_3(PO_4)_2 = 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-}$

S 3S 2S

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

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

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

   f = 1, a = C, $K_s^к = K_s^т$ $\qquad S_{\substack{KmAn \\ в\,чист.}} = \sqrt[m+n]{\dfrac{K_s^{\,o}{}_{KmAn}}{m^m \cdot n^n}}$

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

$$S_{\substack{KmAn \\ I>0 \\ в\,пр.пост.ионов}} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^{\,o}}{m^m \cdot n^n \cdot \underbrace{f^m_{(K^{n+})} \cdot f^n_{(A^{m-})}}_{<1}}}$$

$$S_{\substack{I>0 \\ в\,пр.пост.ионов}} > S_{\substack{I=0 \\ в\ воде}}$$

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.

$M(PbBr_2)$ = 367 г/моль.

Решение: $PbBr_2 = Pb^{2+} + 2Br^-$

S S 2S

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

Откуда $S = \sqrt[3]{\frac{K_S^o}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9{,}1\cdot10^{-6}}{4}} = 1{,}315\cdot10^{-2}$ моль/л

S, г/л = S·M = $1{,}315\cdot10^{-2}$ моль/л · 367 г/моль = 4,83 г/л.

I > 0 в присутствии одноименных ионов

$$BaSO_{4(т)} \Leftrightarrow Ba^{2+}_{р-р} + SO^{2-}_{4\ р-р}$$

$$\leftarrow \quad + Na_2SO_{4\ изб.}$$

$$\leftarrow + BaCl_{2\ изб.}$$

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

в присут.одноим.ионов *в чист.водном р−ре*

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 р−ре* *в присут.одноименных ионов*

Расчет растворимости в присутствии одноименных ионов

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

Расчет растворимости в присутствии одноименных ионов

- одноименные ионы – анионы

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = \underbrace{[K^{n+}]^m}_{=m^m \cdot S^m} \cdot [A^{m-}]^n_{изб.}$$

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = m^m \cdot S^m \cdot [A^{m-}]^n_{изб.}$$

$$S_{\substack{KmAn \\ в\,прис.\,одноим. \\ аниона}} = \sqrt[m]{\frac{K_s^{\,o}{}_{KmAn}}{m^m \cdot [A^{m-}]^n_{изб.}}}$$

- одноименные ионы – катионы

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = [K^{n+}]^m_{изб.} \cdot \underbrace{[A^{m-}]^n}_{=n^n \cdot S^n}$$

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = [K^{n+}]^m_{изб.} \cdot n^n \cdot S^n$$

$$S_{\substack{KmAn \\ в\,прис.\,одноим. \\ катиона}} = \sqrt[n]{\frac{K_s^{\,o}{}_{KmAn}}{n^n \cdot [K^{n+}]^m_{изб.}}}$$

Общая формула

$$S_{\substack{KmAn \\ в\ присут.\ одноим. \\ аниона\,(катиона)}} = \sqrt[m(n)]{\frac{K_s^{\ o}{}_{KmAn}}{m^m(n^n)\cdot[i_{одноим.}^{m-(n+)}]_{изб.}^{n(m)}}}$$

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.
- ИП < K_s^o: система представляет собой ненасыщенный раствор, малорастворимый электролит не образуется и не выделяется в осадок.
- ИП = K_s^o: насыщенный раствор, малорастворимый электролит образуется, но **не выделяется** в осадок.
- ИП > K_s^o: раствор пересыщен, малорастворимый электролит образуется и **выделяется** в осадок;
- ИП >> K_s^o: 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:

$C(CaCl_2) = 0{,}005 \cdot 20/50 = 0{,}002$ М $= C(Ca^{2+})$,

$C(H_2SO_4) = 0{,}002 \cdot 30/50 = 0{,}0012$ М $= C(SO_4^{2-})$.

Тогда ИП $= C(Ca^{2+}) \cdot C(SO_4^{2-}) = 0{,}002 \cdot 0{,}0012 = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$, сравнивая с $K_s^o = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ видим, что

ИП $< K_s^o$, 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**.
  - $[i]_{ост.} \leq 10^{-6}$ моль/л

Формулы расчета полноты осаждения

- осаждается катион
- $K_{s\ KmAn}^{o} = [K^{n+}]^{m}_{ост.} \cdot [A^{m-}]^{n}_{изб}$

$$[K^{n+}]_{ост.} = \sqrt[m]{\frac{K_s^{\ o}{}_{KmAn}}{[A^{m-}]^{n}_{изб.}}}$$

- осаждается анион
- $K_{s\ KmAn}^{o} = [K^{n+}]^{m}_{изб.} \cdot [A^{m-}]^{n}_{ост.}$

$$[A^{m-}]_{ост.} = \sqrt[n]{\frac{K_s^{\ o}{}_{KmAn}}{[K^{n+}]^{m}_{изб.}}}$$

Общая формула:

$$[i^{n+(m-)}_{осаждаемого}]_{ост.} = \sqrt[m(n)]{\frac{K_s^{\ o}{}_{KmAn}}{[i^{m-(n+)}_{осадителя}]^{n(m)}_{изб.}}}$$

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: $C(Cl^{-}) = 1-2*0,25-0,25 = 0,25$ М. Следовательно,

$C(Ag^{+})_{ост.} = S(AgCl) = K_s^{o}/C(Cl^{-}) = 1,78\cdot10^{-10}/0,25 = 7,1\cdot10^{-10}$ М ($<10^{-6}$),
$C(Pb^{2+})_{ост.} = S(PbCl_2) = K_s^{o}/C(Cl^{-})^2 = 1,6\cdot10^{-5}/(0,25)^2 = 2,56\cdot10^{-4}$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:

$$\underset{разб.}{Sr^{2+} + (NH_4)_2SO_4} \rightarrow \underset{бел.}{SrSO_4}\downarrow \xrightarrow{(NH_4)_2SO_{4\ насыщ.}} \underset{бел.}{SrSO_4}\downarrow$$

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:

1) $Ca^{2+} \xrightarrow{(NH_4)_2SO_{4\ разб.},\ спирт} \underset{бел.}{CaSO_{4(т)}} \xrightarrow{(NH_4)_2SO_{4\ насыщ.}} \underset{\substack{б/цв\ р-р \\ полное\ растворение}}{(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]}$

2) $\underset{(Sr^{2+})}{Ba^{2+}} \xrightarrow{H_2SO_{4\ разб.}} \underset{бел.}{BaSO_{4(т)}} \xrightarrow{H_2SO_{4\ конц.}} \underset{б/цв,\ растворение}{Ba(HSO_4)_2}$

3) $Hg^{2+} \xrightarrow{KI} \underset{кр.-оранж.}{HgI_{2(т)}} \xrightarrow{KI\ изб.} \underset{полное\ растворение}{K_2[HgI_4]}$

$HgI_{2(т)} \xrightarrow{Hg(NO_3)_{2\ изб.}} \underset{полное\ растворение}{2[HgI]NO_3}$

Влияние температуры (t)

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

Например: $S(PbCl_2)$ при $70^o > S(PbCl_2)$ при 20^o.

- 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.

$$S_{CaSO_4} \underset{\text{в } C_2H_5OH \text{ или ацетоне } (CH_3)_2O}{} < S_{CaSO_4} \underset{\text{в } H_2O}{}$$

Влияние силы осадителя как электролита

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

$$Ca^{2+} \xrightarrow{NaOH\ (\alpha=100\%)} \underset{бел.}{Ca(OH)_{2(m)}}$$

$$Ca^{2+} \xrightarrow{NH_3\cdot HOH\ (\alpha=1\%)} нет\ осадка$$

$$2)\ Sr^{2+} \xrightarrow{CaSO_4\ м.р.\ эл-лит} \underset{бел.}{SrSO_{4(m)}}\ (используют\ для\ обнаружения)$$

$$2)\ Sr^{2+} \xrightarrow{(NH_4)_2SO_4\ сильн.эл-лит} \underset{бел.}{SrSO_{4(m)}}\ практ.полно\ (используют\ для\ отделения)$$

$$3)\ Mg^{2+} \xrightarrow{а)NaOH\ (\alpha=100\%)} Mg(OH)_{2(m)}\ более\ полное\ осаждение$$

$$3)\ Mg^{2+} \xrightarrow{б)NH_3\cdot HOH\ (\alpha=1\%)} Mg(OH)_{2(m)}$$

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

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = [K^{n+}]^m_{исх.} \cdot [A^{m-}]^n_{для\,нач.ос-я}$$

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

- осаждаемый ион – анион

$$K_s^{\,o}{}_{KmAn} = [K^{n+}]^m_{для\,нач.ос-я} \cdot [A^{m-}]^n_{исх.}$$

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

Общая формула:

$$[i^{m-(n+)}_{осадителя}]_{для\,нач.ос-я} = \sqrt[n(m)]{\frac{K_s^{\,o}{}_{KmAn}}{[i^{n+(m-)}_{осаждаемого}]^{m(n)}_{исх.}}}$$

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:

$$[i^{m-(n+)}_{\substack{осадителя \\ для\,практ. \\ полн.ос-я}}] = \sqrt[n(m)]{\frac{K_s^{\,o}{}_{KmAn}}{[10^{-6}]^{m(n)}}}$$

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^-

$C(Cl^-) = C(Br^-)$

$$S_{AgCl} = \sqrt{K_s^{\,o}{}_{AgCl}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}\ моль/л$$

$$S_{AgBr} = \sqrt{K_s^{\,o}{}_{AgBr}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6}\ моль/л$$

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

↓ $S_{AgBr} < S_{AgCl}$

ос-к: AgCl, AgBr первым выделится AgBr

бел. бл.ж.

Пример правила 2

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

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

$+AgNO_3$

↓

ос-к: AgCl, AgBr

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

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

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

Какой осадок выпадет первым, если к раствору, содержащему 0,1 М KCl 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 $C(Cl^-)$, оставшуюся в растворе на момент начала осаждения хромат-ионов:

$C(Cl^-) = K_s^o(AgCl)/C(Ag^+)_{нач.ос.хромат-иона} = 1{,}78\cdot10^{-10}/1{,}05\cdot10^{-5} = 1{,}7\cdot10^{-5}$.

Эта величина от исходной концентрации составляет: $1{,}7\cdot10^{-5}\cdot100/0{,}1 = 0{,}017\%$

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

100%-0,017% = 99,983% 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 С(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?
$К_s^o(AgCl) = 10^{-10}$,$К_s^o(Hg_2Cl_2) = 10^{-18}$

Решение:

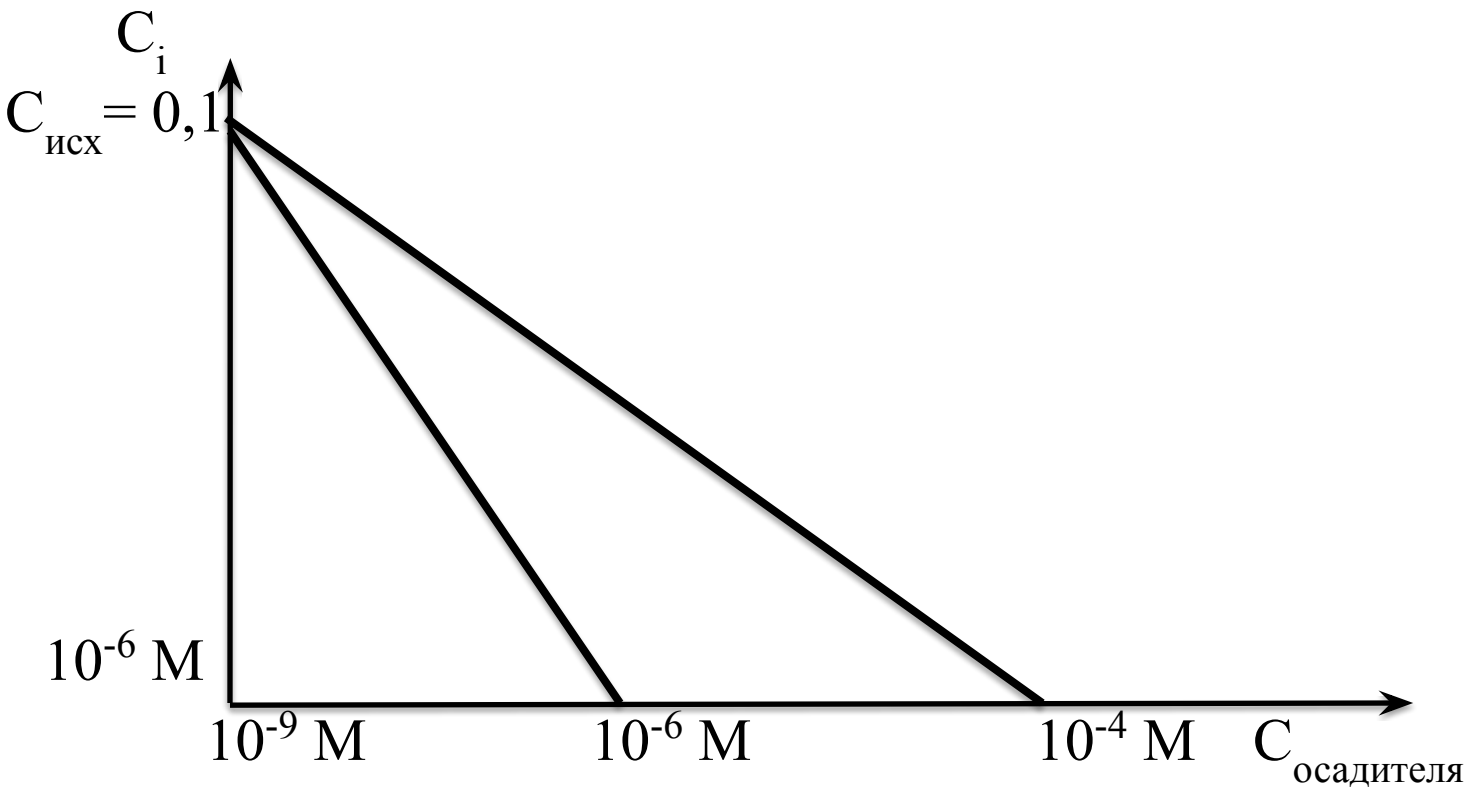
$C(HCl)_{для\ нач.ос.}\ Ag^+ = К_s^o(AgCl)\ /C(Ag^+) = 10^{-10}/0,1 = 10^{-9}$ М

$C(HCl)_{для\ нач.ос.}\ Hg_2^{2+} = \sqrt{К_s^o(Hg_2Cl_2)\ /C(Hg_2^{2+})} = \sqrt{10^{-18}/0,1} = 10^{-9}$ М

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

$C(HCl)_{для\ конца.ос.}\ Hg_2^{2+} = \sqrt{К_s^o(Hg_2Cl_2)\ /10^{-6}} = \sqrt{10^{-18}/10^{-6}} = 10^{-6}$ 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?

$K_s^o(BaSO_4) = 10^{-10}$

$K_s^o(SrSO_4) = 10^{-7}$

Решение:

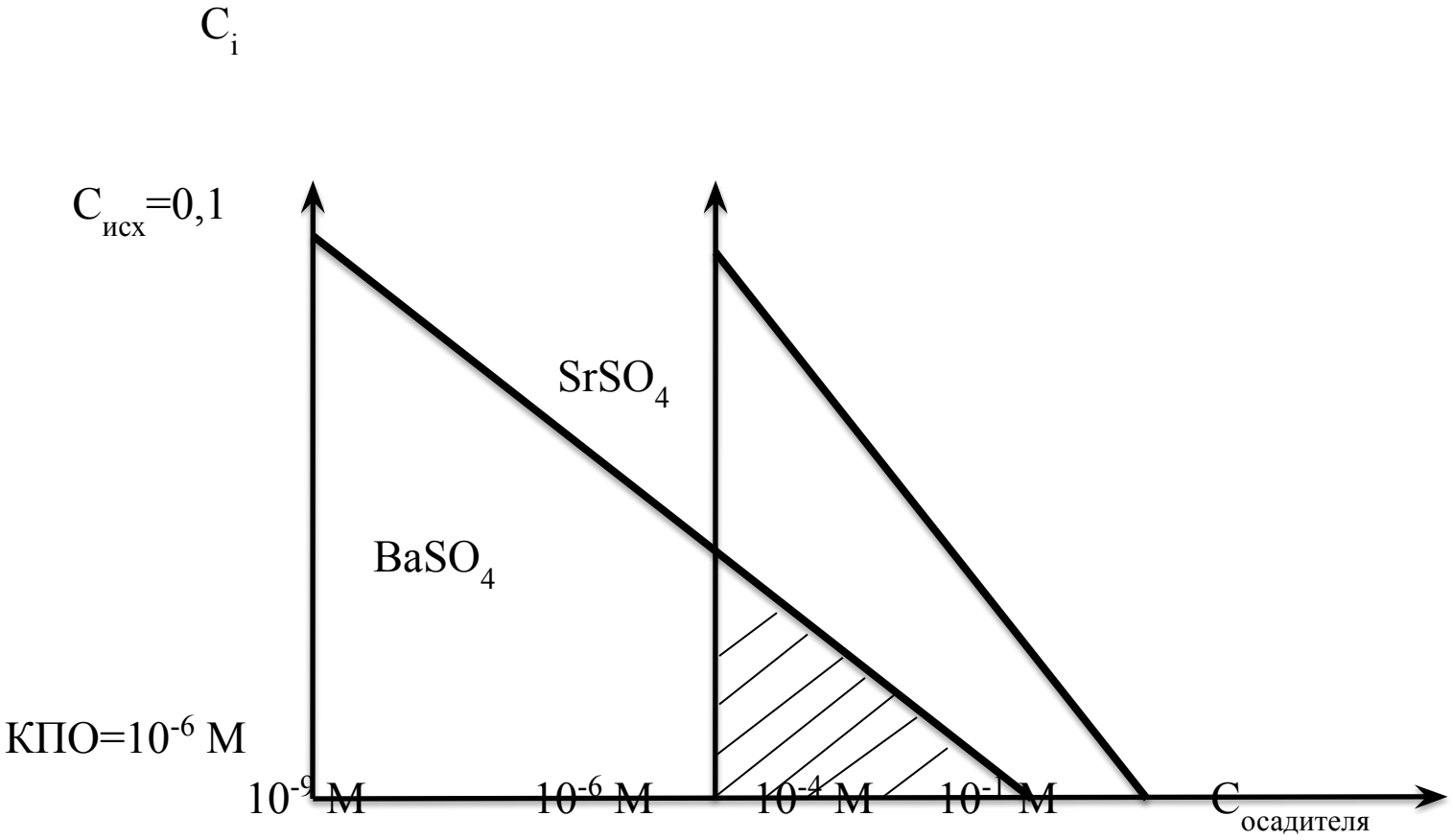
1. $C(H_2SO_4)_{для\ нач.ос.}\ Ba^{2+} = K_s^o(BaSO_4) / C(Ba^{2+}) = 10^{-10}/0,1 = 10^{-9}$ М

$C(H_2SO_4)_{для\ нач.ос.}\ Sr^{2+} = K_s^o(SrSO_4) / C(Sr^{2+}) = 10^{-7}/0,1 = 10^{-6}$ М

$C(H_2SO_4)_{для\ конца.ос.}\ Ba^{2+} = K_s^o(BaSO_4) / 10^{-6} = 10^{-10}/10^{-6} = 10^{-4}$ М

$C(H_2SO_4)_{для\ конца.ос.}\ Sr^{2+} = K_s^o(SrSO_4) / 10^{-6} = 10^{-7}/10^{-6} = 10^{-1}$ М

Частичное совместное осаждение



Фракционированное (раздельное) осаждение

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

Решение: В справочнике находим $K_s^o(Fe(OH)_3) = 6{,}3\cdot10^{-38}$, $K_s^o(Mg(OH)_2) = 6{,}0\cdot10^{-10}$. Рассчитываем $C(OH^-)$ для начала осаждения ионов Fe^{3+}: $C(OH^-)_{нач.} = \sqrt[3]{\frac{6{,}3\cdot10^{-38}}{0{,}1}} = 8{,}6\cdot10^{-13}$М, pH=1,93

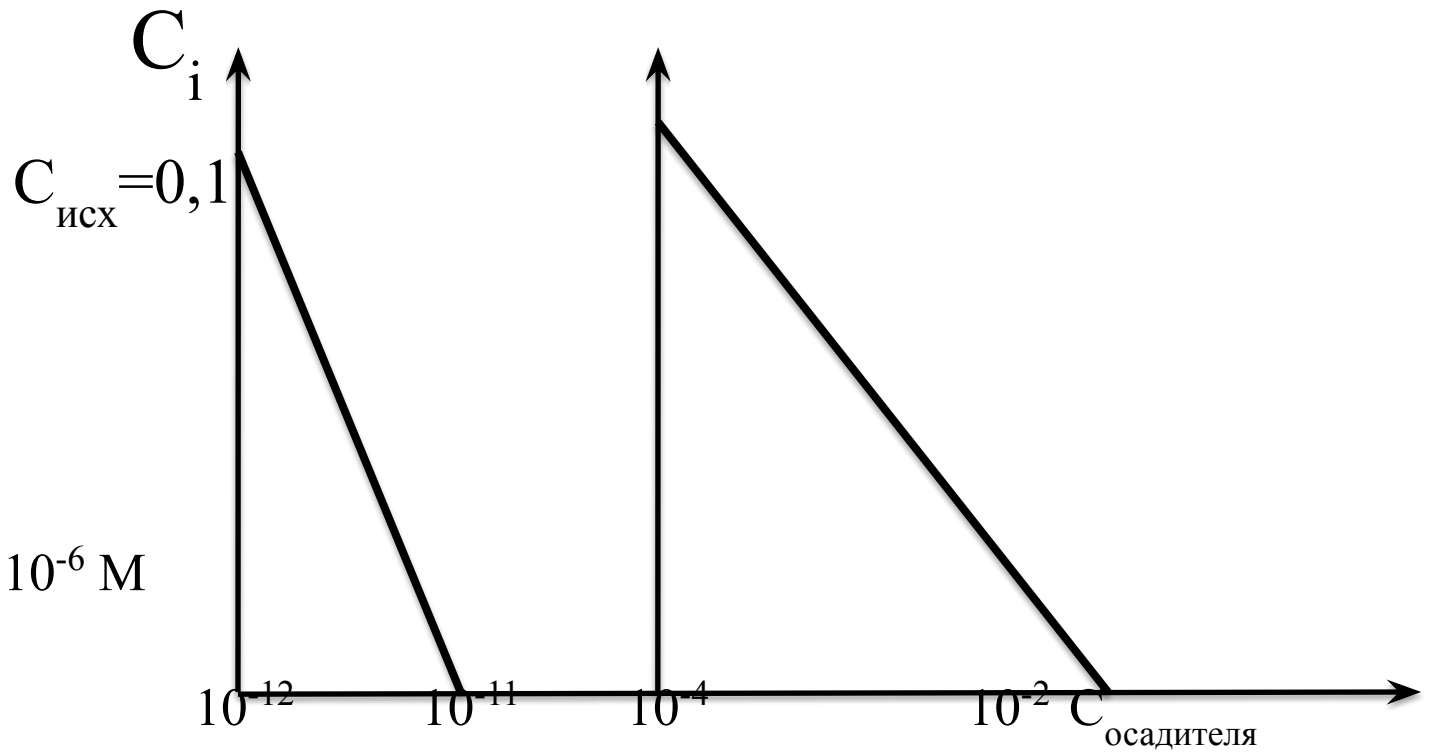
и конца осаждения ионов Fe^{3+}: $C(OH^-)_{кон.} = \sqrt[3]{\frac{6{,}3\cdot10^{-38}}{10^{-6}}} = 4{,}0\cdot10^{-11}$М, pH=3,6.

Аналогично и для Mg^{2+} : $C(OH^-)_{нач.} = \sqrt{\frac{6{,}0\cdot10^{-10}}{0{,}1}} = 7{,}7\cdot10^{-5}$М, pH = 9,9;

$C(OH^-)_{кон.} = \sqrt{\frac{6{,}0\cdot10^{-10}}{10^{-6}}} = 2{,}4\cdot10^{-2}$М, 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, $NH_3 \cdot H_2O$, 8-оксихинолин
- Соли: Na_2CO_3 (K_2CO_3), Na_2HPO_4 (K_2HPO_4), KI, $AgNO_3$, $BaCl_2$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$.

Растворение осадков

Критерий полноты растворения осадков:

10^{-2} моль/л.

$S_{\text{м.р. эл-та, содержащего осаждаемый ион,}} \geq 10^{-2}$ 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. $K_s^o(MgCO_3) = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$;

$S = \sqrt{K_s^o(MgCO_3)} = \sqrt{3{,}1 \cdot 10^{-5}} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ М или

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

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

Растворение осадков

Пример 2. $Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$

$K_s^o(Mg(OH)_2) = 6{,}0 \cdot 10^{-10}$; $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$

Константа равновесия этой реакции

$K = K_s^o(Mg(OH)_2) / K_b^2(NH_3 \cdot H_2O) =$

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

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

Растворение осадков

Пример 3. $CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \leftrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$

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:

$\alpha(Ag^+) = 1/(1+\beta_1 C(NH_3)+\beta_2 C(NH_3)^2) = 1/(1+2{,}1\cdot10^3\cdot13+1{,}7\cdot10^7\cdot(13)^2) = 3{,}5\cdot10^{-10}$ М.

Тогда $S(AgCl) = C(Cl^-) = K_s^o(AgCl)/\alpha(Ag^+) = 1{,}78\cdot10^{-10}/3{,}5\cdot10^{-10} = 0{,}5$ М, что больше 10^{-2}М.

$S(AgBr) = C(Br^-) = K_s^o(AgBr)/\alpha(Ag^+) = 5{,}3\cdot10^{-13}/3{,}5\cdot10^{-10} = 1{,}5\cdot10^{-3}$ М, что меньше 10^{-2}М, следовательно, AgCl растворяется полностью, а AgBr – частично.

Растворение осадков

Пример 5.

$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$

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.

Для реакции $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$

Константа равновесия $K = K_s^o(BaSO_4)/K_s^o(BaCO_3) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}/4 \cdot 10^{-10} = 0{,}275$

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

А сколько именно?

Перевод одних осадков в другие

Константа равновесия $K = [SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}] = 0,275$

Поскольку $[SO_4^{2-}]+[CO_3^{2-}] = C_o$=const, то

$K = [SO_4^{2-}]/(C_o - [SO_4^{2-}])$, откуда $[SO_4^{2-}] = C_o K/(1+K) = C_o \cdot x$, 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.