

## Лекція 7. Рівновага в гетерогенних системах.

### План

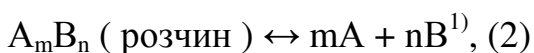
1. Рівновага в системі розчин-осад.
2. Вплив електростатичних взаємодій.
3. Вплив хімічних взаємодій.

### 1. Рівновага в системі розчин-осад.

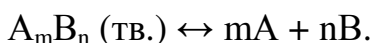
Процес розчинення речовини  $A_mB_n$  можна уявити за двома стадіями.



(розчин) (1)



Якщо  $A_mB_n$  – сильний малорозчинний електроліт, існуванням недисційованих молекул  $A_mB_n$  в розчині можна знехтувати.



Константа рівноваги реакції осадження – розчинення називається добутком розчинності (позначається  $K_s$ )<sup>2)</sup>. Враховуючи, що активність твердої фази є величиною постійною, отримаємо  $K_s = a_A^m \cdot a_B^n$  (термодинамічний добуток розчинності). У насиченому розчині

малорозчинного електроліта добуток активностей йонів осаду (в ступенях рівних стехіометричним коефіцієнтам) є величина постійна при постійних температурах і тиску (в даному розчиннику). Таким чином,  $K_s^T = f(T, p)$ . В довідникових таблицях наводиться  $K_s^T$ .

Розчинність  $S$  сполуки  $A_mB_n$  – кількість його в певному об'ємі розчину. Розчинність (в молях на літр) пов'язана з  $K_s$  співвідношенням:

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

В реальних умовах на рівновагу впливають електролітичні сили і хімічна взаємодія (побічні реакції з йонами осаду), внаслідок чого змінюється розчинність осаду.

## 2. Вплив електростатичних взаємодій.

Вплив електростатичних взаємодій. В присутності простих йонів, що створюють навколо йонів осаду йонну атмосферу (але не вступаючих з ними у хімічні реакції), а також при достатньо великій концентрації власних йонів (тобто при  $K_S > 1 \cdot 10^{-5}$ ) розчинність осаду змінюється. В даному випадку  $\mu = 0$ ,  $\gamma \neq 1$  (але  $\alpha = 1$ ).

$$K_S^T = \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n = [A]^m \cdot \gamma_A^m \cdot [B]^n \cdot \gamma_B^n.$$

$$[A]^m [B]^n = K_S^P \text{ (концентраційний або реальний, добуток розчинності).}$$

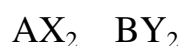
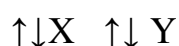
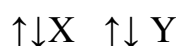
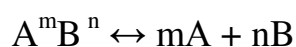
$K_S^P = f(T, p, \mu)$ . Добуток рівноважних концентрацій йонів малорозчинного електроліта в насиченому розчині є величина постійна при постійній температурі, тиску та іонній силі розчину.

Якщо  $\gamma < 1$ ,  $K_S^P > K_S^T$ , розчинність розчину збільшується. Зміна розчинності осаду в присутності іншого електроліту називається солевим ефектом. В даному випадку

$$S = \sqrt{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{\frac{K_S^T}{m^m \cdot n^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}}.$$

## 3. Вплив хімічних взаємодій.

Вплив хімічних взаємодій. В розчині можуть протікати одна чи декілька побічних реакцій з йонами осаду (наприклад, утворення малодисоційованої сполуки, комплексу):



Іншими словами, йони А і В зв'язуються у різноманітні сполуки. Тому

$$C_A = [A] + [AX] + [AX_2] + \dots, C_B = [B] + [BY] + [BY_2] + \dots$$

В даному випадку  $\alpha_A = \frac{[A]}{C_A} \neq 1$  і  $\alpha_B = \frac{[B]}{C_B} \neq 1$ , відповідно

$$K_S^T = [A]^m \cdot [B]^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n = C_A^m \cdot C_B^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n \cdot \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n,$$

$$C_A^m \cdot C_B^n = K_S^Y \text{ ( умовний добуток розчинності )}.$$

$K_S^Y = f ( T, p, \mu, \alpha )$ . Добуток загальних концентрацій йонів малорозчинної сполуки в насиченому розчині – величина постійна при постійних температурах, тиску, йонній силі розчину і постійній концентрації речовин, що вступають в побічні реакції з йонами осаду. Протікання побічних реакцій призводить до збільшення розчинності осаду:

$$S = \sqrt{\frac{K_S^Y}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{\frac{K_S^T}{m^m \cdot n^n \cdot \gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}}.$$

Зазвичай вплив хімічних факторів в багато разів більше, ніж вплив електростатичних сил, тому при протіканні побічних реакцій часто приймають, що  $\gamma = 1$ .

Якщо  $A_m B_n$  – слабкий електроліт, то  $K_S$  виражається рівністю

$$K_S = \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n = K_0 K_{\text{дис}},$$

де  $K_0$   $K_{\text{дис}}$  – константи рівноваги ( 1 ) і ( 2 ) відповідно. В даному випадку розчинність  $S$  складається з концентрацій недисоційованих молекул та йонів. Наприклад для бінарного слабого електроліта АВ

$$S = [AB]_{p-p} + [A] = [AB]_{p-p} + [B] = K_0 \sqrt{K_S}.$$

Неважко побачити, що цей вираз є більш загальним добутком розчинності і перетворюється в наведені вище рівняння при  $K_0 = 0$ , тобто для сильних електролітів.