

## Лекція 8. Рівновага в гетерогенних системах.

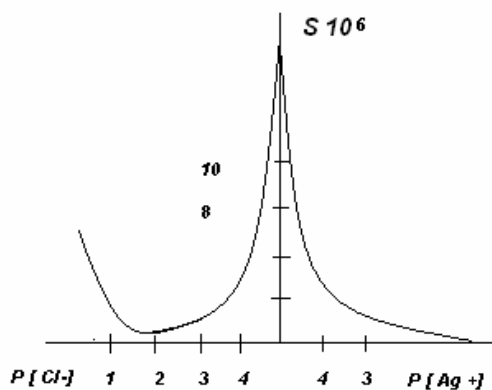
### План

#### 1. Наслідки з правил добутку розчинності.

#### 2. Типові задачі.

#### 1. Наслідки з правил добутку розчинності.

Наслідок 1. Зміна концентрації одного з йонів осаду у насиченому



Мал. 3. Вплив концентрації однойменного йона на розчинність осаду

розчині тягне за собою зміну концентрації іншого йона, оскільки їх добуток повинен лишатися постійним. Звідси витікає, що додавання у розчин, що знаходиться у рівновазі з осадом, однойменного йона призводить до зменшення розчинності (мал. 3). При дуже великій концентрації може наступати зворотнє явище внаслідок сольового ефекту чи комплексоутворення йонів осаду з йонами осаджувача.

#### Наслідок 2

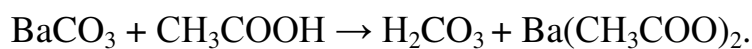
Якщо добуток концентрацій (а точніше активностей) йонів у розчині не дорівнює  $K_S^T$ , то настане або розчинення осаду (при  $\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n < K_S^T$ ), або утворення осаду ( $\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n > K_S^T$ ).

З цього наслідку витікають можливості керування процесами осадження-розчинення. Для розчинення осаду необхідно зменшити концентрацію одного з йонів осаду. Цього можна досягти, пов'язуючи йон осаду в малодисоційовану або комплексну сполуку або змінюючи його ступінь окиснення, іншими словами, викликаючи побічну реакцію.

Наприклад, розчинити осад  $\text{BaCO}_3$  можливо, додаючи кислоту, тобто зв'язуючи йони  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При цьому константа дисоціації додаваної кислоти повинна бути більша константи дисоціації кислот, що

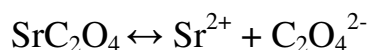
утворилися. В даному випадку розчинення  $\text{BaCO}_3$  може пройти в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , так як

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ та } K_{\text{HCO}_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-11}.$$



Розглянемо ще один приклад: розчинення  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  в  $\text{HCl}$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Запишемо рівновагу між осадом  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  і його насиченим розчином:



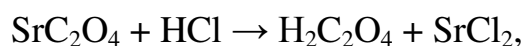
В присутності йонів водню протікають побічні реакції:



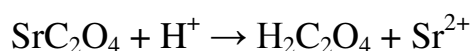
внаслідок чого рівновага реакції осадження – розчинення зсувається вправо.

Які продукти реакції розчинення?

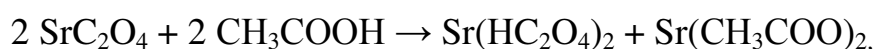
В розчині сильної кислоти ( $\text{HCl}$ ) йонів водню достатньо для зв'язування  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - йонів не тільки в  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  - йон, але і у  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Тому реакцію розчинення запишемо так:



або у іонному вигляді



В розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$  йонів водню достатньо для утворення  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  йона ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot > K_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$ , але  $< K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ), тому реакція повинна бути записана так:



або в йонній формі:



## 2. Типові задачі.

**З а д а ч а 1.** Розрахуйте розчинність  $\text{CaCO}_3$  у воді ( без урахування побічних реакцій ).

**Р о з в' я з о к.** Рівновага розчинення  $\text{CaCO}_3$  виражається наступним чином:  $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ , відповідно  $m = 1, n = 1$ :

$$S = \sqrt{K_S^T} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

З а д а ч а 2. Розрахуйте розчинність  $\text{CaCO}_3$  у 0,1 М  $\text{KNO}_3$ .

Р о з в'я з о к. У даному випадку  $\text{KNO}_3$  створює йонну силу і варто використовувати  $K_S^P$ . Розрахуємо йонну силу розчину (вкладом  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  в електростатичні взаємодії нехтуємо; так як їх концентрація дуже мала):

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Знаходимо за таблицею  $\gamma$  двозарядних йонів ( $\gamma = 0,33$ ) та розраховуємо  $K_S^P$ :

$$K_S^P = \frac{K_S^T}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{(0,33)^2} = 4,4 \cdot 10^{-8};$$

$$S = \sqrt{K_S^P} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

Розчинність  $\text{CaCO}_3$  у присутності електроліта збільшилась у три рази.

З а д а ч а 3. Розрахуйте розчинність  $\text{CaCO}_3$  при рН 5,0.

Р о з в'я з о к. Прийемо для спрощення розрахунку, що  $\mu = 0$ , тобто  $\gamma = 1$ . Поряд з головною реакцією, протікають побічні реакції зв'язування  $\text{CO}_3^{2-}$ -йонів йонами водню в  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$S = \sqrt{K_S^Y} = \sqrt{K_S^T / \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}.$$

Йон  $\text{Ca}^{2+}$  в побічні реакції не вступає. Тому  $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 1$ .  $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ , знаходимо, користуючись рівняннями матеріального балансу і константами рівноваги побічних реакцій, тобто константами дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} = \frac{2,25 \cdot 10^{-9}}{(1 \cdot 10^{-5})^2 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} + 2,25 \cdot 10^{-19}} = 2,25 \cdot 10^{-9}.$$

Розраховуємо  $K_S^Y$  та  $S$ :

$$K_S^Y = 4,8 \cdot 10^{-9} / 2,25 \cdot 10^{-9} = 2,1.$$

$$S = \sqrt{K_S^y} = 1,5 \text{ моль / л.}$$

З наведеного прикладу видно, що хімічний фактор ( взаємодія йона осаду з йоном водню ) впливає на розчинність осаду набагато сильніше, ніж електролітичний фактор.

З а д а ч а 4. Розрахуйте розчинність  $\text{CaCO}_3$  у  $0,1 \text{ M CaCl}_2$ .

Р о з в'я з о к. Прийmemo  $\mu = 0$ ;

$$S = \frac{K_S^T}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л}$$