

# ЛЕКЦИЯ 4

## Гетерогенные равновесия

Доцент Козлова-Козыревская А.Л.



# План

- *Равновесие реакции осаждения-растворения*
- *Расчеты растворимости и констант произведений растворимости в системе осадок – раствор*
- *Влияние химических факторов на растворимость труднорастворимых электролитов*
- *Полнота осаждения и факторы, которые влияют на нее*
- *Условия растворения осадков*

# Равновесие реакции осаждения – растворения



$$K^C = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{[PbSO_4]},$$

$$K^C [PbSO_4] = ДР^C = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}].$$



$$ПР^C = [A]^m [B]^n$$



# Термодинамическая константа произведения растворимости:

$$ПР^T = a_A^m a_B^n = ПР^C \cdot f_A^m f_B^n$$

Условная константа произведения растворимости:

$$ПР^y = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}$$

Связь констант произведения растворимости:

$$ПР^T = ПР^C f_A^m \cdot f_B^n = ПР^y \cdot a_A^m a_B^n f_A^m f_B^n$$

# Применим к осадку $\text{AgCl}$ правило произведения растворимости

- в ненасыщенном растворе

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

- в насыщенном растворе

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

- в пересыщенном растворе

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

## 2. Расчет растворимости и констант произведений растворимости в системе осадок – раствор



$$ПР^C = [A]^m [B]^n$$

$$[A] = m[A_m B_n] = m \cdot S$$

$$[B] = n[A_m B_n] = nS$$

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

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ПР^C}{m^m \cdot n^n}}$$

## При расчетах растворимости следует знать

- если ионную силу можно принять равной нулю и протекание конкурирующих реакций не учитывать, то растворимость осадка рассчитывают по величине  $PR^T$
- если влиянием ионной силы пренебречь нельзя но конкурирующие реакции отсутствуют, то растворимость рассчитывают по величине  $PR^{C(P)}$
- если конкурирующими реакциями нельзя пренебречь, то растворимость рассчитывают по величине  $PR^U$

### 3. Влияние химических факторов на растворимость труднорастворимых электролитов

#### Химические факторы

- протолитические реакции
- реакции комплексообразования
- реакции окисления-восстановления



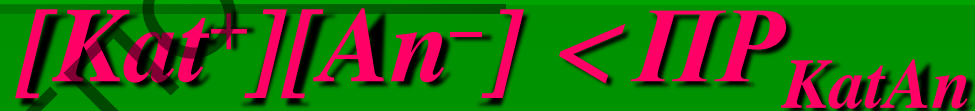
## 4. Полнота осаждения и факторы, которые влияют на нее

**Осаждение** считается **практически полным**, если концентрация осаждаемых ионов в растворе над осадком не превышает  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л

- Полнота осаждения электролита повышается при введении в раствор избытка **одноименных ионов**
- Чем **сильнее** электролит-осадитель, тем полнее осаждение
- Полнота осаждения многих осадков зависит от **pH раствора**

## 5. Условия растворения осадков

Для растворения осадка **необходимо**, чтобы его ионное произведение стало **меньше** константы произведения растворимости:



Уменьшение концентрации ионов может быть осуществлено следующими способами:

## 1. сильное разбавление раствора

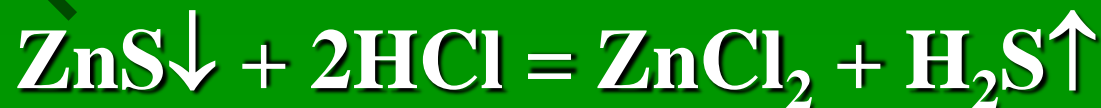
| Характеристика субстанции | Объем растворителя на 1 г субстанции |
|---------------------------|--------------------------------------|
| Очень легко растворима    | До 1 мл                              |
| Легко растворима          | > 1 до 10 мл                         |
| Растворима                | > 10 до 30 мл                        |
| Умеренно растворима       | > 30 до 100 мл                       |
| Мало растворима           | > 100 до 1000 мл                     |
| Очень мало растворима     | > 1000 до 10 000                     |
| Практически не растворима | > 10 000 мл                          |

Уменьшение концентрации ионов может быть осуществлено следующими способами:

2. связывание ионов осадка в малодиссоциированное соединение, которое хорошо растворяется в воде



3. переводение ионов осадка в соединение, которое разлагается с выделением газов

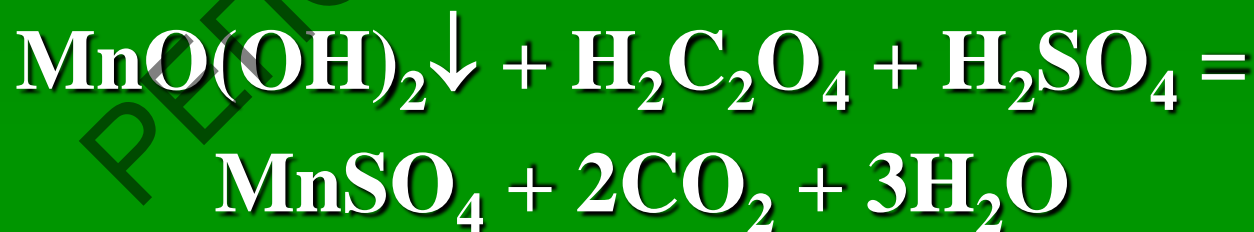


Уменьшение концентрации ионов может быть осуществлено следующими способами:

**3. связывание ионов осадка в комплекс**



**4. окисление или восстановление ионов осадка в другое соединение**





# Растворение труднорастворимых осадков сульфатов

**Содовая вытяжка** — это переводение сульфатов III аналитической группы в карбонаты

- $BaSO_4$   $PP=1,1 \cdot 10^{-10}$
- $BaCO_3$   $PP=5,1 \cdot 10^{-9}$

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > 50.$$