

## Лекция 3 и 4

Тема 1.2 Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе  
раствор – осадок.

Трудоемкость: 2 часа

Содержание:

1) Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды.  
Водородный и гидроксильный показатели.

2) Растворимость и ее виды

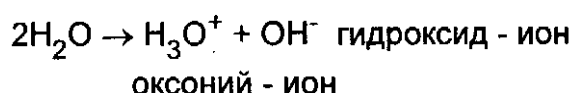
3) Равновесие в гетерогенной системе раствор-осадок. Произведение  
растворимости (ПР). Условия образования и растворения осадков. Дробное  
осаждение и разделение.

4) Равновесие в растворах кислот и оснований. Влияние pH раствора на  
диссоциацию кислот и оснований. Факторы, влияющие на растворимость  
труднорастворимых электролитов.

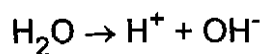
Конспект:

1) Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды.  
Водородный и гидроксильный показатели.

Вода представляет собой очень слабый электролит, который в растворах  
ионизирует по уравнению



Для простоты уравнение ионизации воды часто пишут так:



Процесс ионизации воды называют автопротолизом. Ионизацию воды можно  
охарактеризовать константой (при  $t^\circ 24\text{C}$ ).

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14}$$

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

Реакция среды. По концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  можно судить о присутствии в воде кислот и оснований. Когда в воде нет кислот и оснований, она имеет нейтральную реакцию, концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  одинаковы и равны  $10^{-7}$  моль/л.

$$[H^+] = [OH^-] = K_w = 10^{-14} = 10^{-7}$$

**Нейтральная среда** характеризуется равенством концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов:

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л (при } 22^\circ\text{C)}.$$

**Кислая среда** характеризуется соотношением:

$$[H^+] > [OH^-], \text{ т. е. } [H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

**Щелочная среда** характеризуется соотношением:

$$[H^+] < [OH^-], \text{ т. е. } [H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

### Водородный и гидроксильный показатели.

Для простоты расчетов в аналитической химии концентрацию  $H^+$  и  $OH^-$  принято характеризовать с помощью водородного и гидроксидного показателей рН и рОН - десятичных логарифмов концентраций  $H^+$  и  $OH^-$ , взятых с обратным знаком.

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pOH = -\lg [OH^-]:$$

Сумма водородного и гидроксидного показателей в водных растворах есть величина постоянная, равная 14 ( $24^\circ\text{C}$ )

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad -\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = -\lg 10^{-14} \quad pH + pOH = 14$$

В нейтральных растворах  $pH = pOH = 7$ .

Используя ионное произведение воды, можно рассчитать концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах.

Например: в 0,1н раствор HCl концентрация  $H^+$  равна 0,1 моль/л (учитывая, что HCl сильный электролит и он полностью распадается на ионы)

$$[H^+] = 10^{-1} \text{ моль/л} \quad [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13}$$

$$pH = -\lg 10^{-1}; \quad pH = 1 \quad pH < 7 \text{ среда кислая}$$

$$pOH = -\lg 10^{-13}; \quad pOH = 13$$

Задача 1. Рассчитать pH в растворах А) 0,01М соляной кислоты, Б) 0,1М серной кислоты, В) 0,01М гидроксида натрия, Г) 0,01М гидроксида бария

## 2) Растворимость и ее виды

Растворимостью называют максимальное количество вещества, способное раствориться в определенном количестве растворителя или раствора при данной температуре. Очень часто в аналитической химии используют реакции, при проведении которых возникает осадок. Растворимость вещества определяется его концентрацией в насыщенном растворе.

Массовая растворимость  $S$ , г/л – показывает максимальную массу вещества, которая может раствориться в 1 литре данного растворителя при данной температуре.  $S = m \text{ вещ-ва} / V \text{ раствора}$

Молярная растворимость  $s$ , моль/л – показывает максимальное количество вещества, которое может раствориться в 1 литре данного растворителя при данной температуре.  $s = n \text{ вещ-ва} / V \text{ раствора}$

Молярная и массовая связаны между собой:  $S = s \cdot M \text{ вещ-ва}$

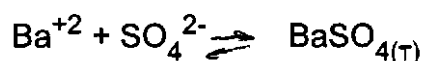
Задачи решают в молярной растворимости  $s$ .

Задача 2. Растворимость карбоната кальция при 35 °С равна  $6,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислить массовую растворимость.

Задача 3. Вычислить молярную растворимость, если при 20 °С в 1 литре насыщенного раствора содержится 0,0095 грамм карбоната кальция.

3) Равновесие в гетерогенной системе раствор-осадок. Произведение растворимости (ПР). Условия образования и растворения осадков. Дробное осаждение и разделение.

При образовании осадка сильного электролита между осадком и раствором устанавливается химическое равновесие. Небольшая часть молекул вещества постоянно переходит в виде ионов в раствор. Одновременно из раствора такое же количество ионов переходит в осадок вещества:



Если учесть, что концентрации  $\text{BaSO}_4$  в насыщенном растворе постоянна, то применив закон действующих масс, можно написать:

$$K_d = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

Так как  $K_d$  и  $[\text{BaSO}_4]$ -величины постоянные, то их объединяют:

$$K_d \cdot [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$K_d \cdot [\text{BaSO}_4]$  – произведение растворимости, обозначается ПР или L

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

В общем виде для некоторой некоторой труднорастворимой соли  $\text{M}_x\text{A}_y$  можно записать:  $\text{ПР}_{\text{M}_x\text{A}_y} = [\text{M}]^x \cdot [\text{A}]^y$ .

Задача 4. Составить выражения для произведения растворимости следующих малорастворимых электролитов: хромат серебра, йодид ртути, фосфат кальция.

В растворе над осадком равновесное произведение концентраций ионов осажденного электролита, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная и называется произведением растворимости (Лили ПР).

Управление образованием осадка. Произведение растворимости ПР позволяет управлять процессом образования осадка.

Если ионное произведение ИП меньше ПР, то осадок не образуется, т. к. концентрация ионов в растворе ниже равновесной.

Если  $ИП > ПР$  то образуется осадок. Добавление избытка одного из ионов в раствор повышает ионное произведение и приводит к дополнительному образованию осадка.

Если  $ПР = ИП$  осадка нет, это насыщенный раствор.

Ионное произведение ИП записывается и рассчитывается как и произведение растворимости, отличие в том, что ПР это постоянная величина, а ИП- расчетная.

Пример 1.

Например: если концентрация  $SO_4^{2-}$  и  $Pb^{2+}$  в растворе равны  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, то  $ИП < L$ , ( $L = 2,2 \cdot 10^{-8}$ ) и осадок  $PbSO_4$  не образуется

$$C_{Pb^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$ИП = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$L_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$1 \cdot 10^{-10} < 2,2 \cdot 10^{-8} \quad ИП < L$$

При добавлении к раствору избытка  $SO_4^{2-}$  до концентрации например;

$$1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л, то } C_{Pb^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$1 \cdot 10^{-7} > 2,2 \cdot 10^{-8} \quad ИП > L$$

Выпадает осадок  $PbSO_4$ .

Пример 2. Выпадает ли осадок при смешивании равных объёмов 0,02M  $MnSO_4$  и 0,01M  $(NH_4)_2SO_4$ ?  $ПР MnSO_4 = 5,6 \cdot 10^{-16}$

$$PP(\text{MnSO}_4) = C(\text{Mn}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$$

При сливании равных объемов растворов данных концентраций происходит разбавление в два раза. С учетом этого, а также диссоциации каждого вещества, концентрации ионов после сливания будут:

$$C(\text{Mn}^{2+}) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л}$$

Вычислим произведение концентраций ионов марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) и сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в растворе после сливания:

$$PI = C(\text{Mn}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = (1 \cdot 10^{-2}) \cdot (5 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-5}$$

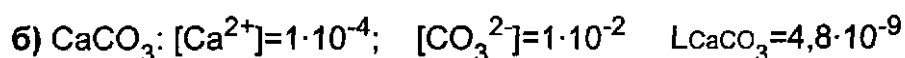
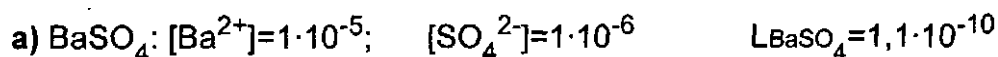
Сравним полученное произведение концентраций с величиной произведения растворимости сульфата марганца:

$$PP(\text{SO}_4^{2-}) > 5 \cdot 10^{-10}$$

Т.к произведение концентраций не превышает произведение растворимости, то осадок выпадает.

**Задача 5. Произведение растворимости сульфида марганца при 25°C равно  $5,6 \cdot 10^{-16}$ . Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,06M  $\text{MnSO}_4$  и 0,06M  $\text{Na}_2\text{S}$ ?**

**Задача 6 . Будет ли образоваться осадок, если концентрация ионов в растворе равна (моль/л):**



Полнота образования осадков повышается при введении в раствор избытка одноименных ионов.

Реакции осаждения нашли широкое применение в аналитической химии для разделения веществ, их обнаружения и определения.

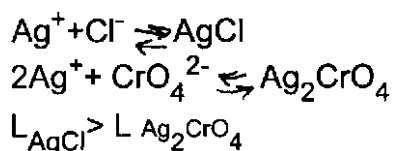
Разделение веществ проводят, используя дробное осаждение, разную растворимость осадков в различных реагентах и избирательное осаждение.

При дробном осаждении необходимо, чтобы ПР одготипных осадков значительно отличались (на 4-5 порядков). Например: ПР  $\text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$  и ПР  $\text{CaSO}_4 = 6,1 \cdot 10^{-5}$  значительно отличаются друг от друга. Поэтому осадок  $\text{BaSO}_4$  выпадет первым, при наиболее низкой концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Избирательное осаждение проводят, подобрав реагент и условия (рН среды), позволяющие осадить часть ионов. Например: из смеси  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  виде карбонатов осаждаются только  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ , а щелочные металлы при этом не осаждаются.

Дробное осаждение могут быть использовано в количественном анализе хлоридов аргентометрическим методом (метод Мора).

В растворе присутствуют определяемые  $\text{Cl}^-$  ионы, и  $\text{CrO}_4^{2-}$  - как индикаторы. При добавлении  $\text{AgNO}_3$  в первую очередь связываются  $\text{Cl}^-$ , только после полного исчезновения  $\text{Cl}^-$ , начинают связываться хромат- ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



Появление кирпично-красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  свидетельствует о конце титрования.

#### 4) Равновесие в растворах кислот и оснований. Влияние pH раствора на диссоциацию кислот и оснований. Факторы, влияющие на растворимость труднорастворимых электролитов.

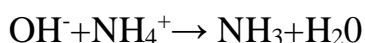
В присутствии кислот концентрация  $\text{H}^+$  повышается  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , а концентрация  $\text{OH}^-$  понижается  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  раствор при этом имеет кислую среду.  $\text{pH} < 7$      $\text{pOH} > 7$      $\text{pH} < \text{pOH}$ .

В присутствии оснований концентрация  $\text{OH}^-$  повышается:  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ , а концентрация  $\text{H}^+$  понижается  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  и раствор имеет щелочную среду.  $\text{pH} > 7$      $\text{pOH} < 7$      $\text{pH} > \text{pOH}$ .

Факторы влияющие на растворимость трудно растворимых электролитов.

1) Если понизить концентрацию в растворе одного из ионов (связать в мало-диссоциированное соединение), то растворимость осадка повышается.

Например: растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  увеличивается при добавлении соли аммония.  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



При связывании одного из ионов уменьшается ионное произведение. Оно оказывается ниже  $L$ , раствор становится ненасыщенным и осадок начинает растворяться до уравнивания  $\text{ИП} = L$ .

2) Присутствие в растворе посторонних электролитов увеличивает растворимость осадка. Этот эффект объясняется влиянием ионной силы раствора и называется солевым эффектом.

Например, если в раствор над  $\text{AgCl}$  ввести посторонний электролит

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  окружаются оболочками  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  - которые мешают взаимодействию  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . что приводит к растворению осадка  $\text{AgCl}$ .

3) Понижение  $t^\circ$  снижает растворимость большинства осадков, поэтому реакции осуждения целесообразно проводить из охлажденных растворов.



Например: открытие  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  проводят на холоду.

4) Влияние органических растворителей. Присутствие органических растворителей спирт, ацетон - снижает растворимость большинства неорганических соединений :

Это явление иногда используют для полного выделения сульфатов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , которые осаждаются в присутствии этилового спирта.