

Специалност: Химия (задочно обучение)  
Аналитична химия I част  
Блок 5  
Хетерогенни равновесия

**Процеси на утаяване и разтваряне в аналитичната химия.  
Количествено характеризиране - произведение на  
разтворимост. Условия за разтваряне и утаяване.  
Разтворимост на веществата. Фактори, които влияят  
върху равновесието утайка- разтвор.**

## Какво ще разгледаме в тази лекция?

1. Процеси на разтваряне и утаяване - хетерогенни равновесия
2. Приложение на утаечни процеси в химичния анализ
3. Механизъм на процеса на разтваряне на твърди вещества
4. Взаимодействия между течна и твърда фаза при разтваряне
5. Хетерогенно равновесие утайка-разтвор
  - Произведение на разтворимост
  - Условия за получаване и разтваряне на утайки
  - Мерни единици на произведението на разтворимост
  - Изчисляване на равновесните концентрации в наситен разтвор
6. Връзка между произведение на разтворимост и разтворимост
  - Сравняване на малкоразтворими съединения по  $K_s$  и  $S$
  - Обща връзка между  $K_s$  и  $S$
  - Моларна разтворимост и разтворимост в g/l
7. Фактори от които зависят  $K_s$  и  $S$ 
  - Температура
  - Ефект на общ йон от утайката
  - Солев ефект
  - Пречеци реакции – условно произведение на разтворимост  $K_s'$

# 1. Процеси на разтваряне и утаяване - хетерогенни равновесия

**УТАЯВАНЕ** се нарича процес на формиране на твърда фаза, в резултат на взаимодействие на компоненти, намиращи се в разтвор

➤ Хомогенна система се превръща в Хетерогенна

**РАЗТВАРЯНЕ** – процес, при който компонентите от твърдата фаза преминават в разтвора, в резултат на взаимодействие с молекули на разтворителя или други реагенти.

➤ Хетерогенна система се превръща в Хомогенна

Равновесията в хетерогенни системи, включващи преминаване на вещества от едната фаза - в другата се наричат **РАЗПРЕДЕЛИТЕЛНИ РАВНОВЕСИЯ**

УТАЯВАНЕ ↔ РАЗТВАРЯНЕ

течно ↔ твърдо

ИЗПАРЯВАНЕ ↔ КОНДЕНЗАЦИЯ

течно ↔ газ

СУБЛИМАЦИЯ ↔ КОНДЕНЗАЦИЯ

твърдо ↔ газ

РАЗТВАРЯНЕ ↔ РАЗТВАРЯНЕ

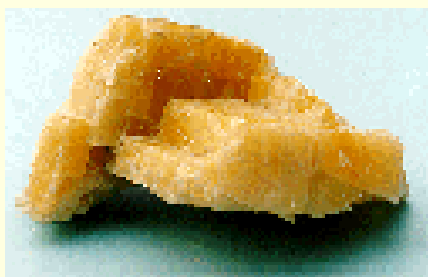
течно ↔ течено м/у 2 не смесващи се течности

## 2. Приложение на утаечни процеси в химичния анализ

### 1. Селективното утаяване е основен подход за отделяне на компоненти от хомогенна система. Използва се:

- ✓ В индустриални процеси на пречистване
- ✓ Разделяне на сложни обекти на фракции
- ✓ За отстраняване на пречещи компоненти при анализ
- ✓ Предварително концентриране на следови компоненти при анализ
- ✓ Качествен анализ
- ✓ Количествен анализ - тегловен и обемен

### 2. В природата утаяването е в основата на формирането на много минерали



арагонит →

← калцит



© Dave Bunnell

## 2. Приложение на утаечни процеси в химичния анализ

- Процесите утаяване и разтваряне определят натоварването на околната среда (въздух, води, почви, растения) с тежки метали и преноса им от един обект, в друг (Hg, Cd, Pb, Zn, Cr, As)
- Разтворимостта на минерални соли определя състава на природните води
- Утаяването може да премахне токсични компоненти от водите и се използва за пречистването им
  - ✓ Намаляване на твърдост на вода
$$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$$
  - ✓ Отстраняване на токсични тежки метали
$$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$$
  - ✓ Отстраняване на желязо и манган
$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$$
  - ✓ Отстраняване на фосфати
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$$

### 3. Механизъм на процеса на разтваряне на твърди вещества

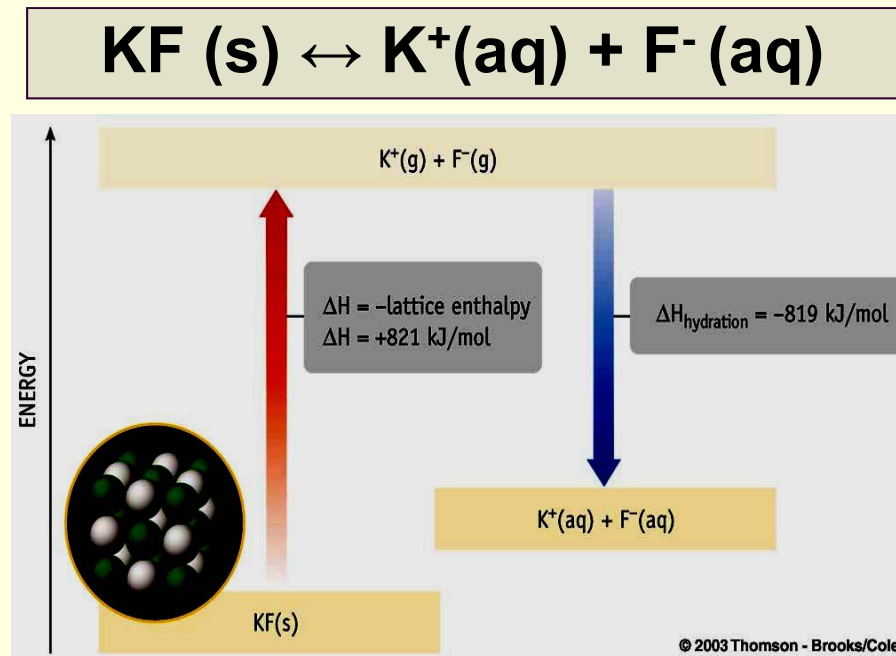
➤ Взаимодействието протича в 2 етапа

1. Разделяне на частиците на твърдото вещество (ендотермичен)

2. Привличане на частиците р-рено в-во от разтворителя (екзотермичен)

➤ Общата енергия на процеса на разтваряне е сума от енергиите на двата етапа

➤ Спонтанно разтваряне ще протече, когато тази сума е  $\leq 0$



## 4. Взаимодействия между течна и твърда фаза при разтваряне

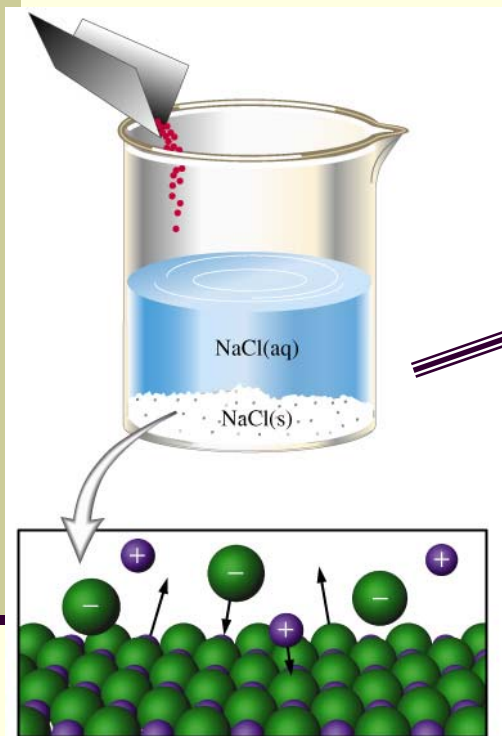
---

Да припомним основните видове взаимодействия между разтворител и разтворено вещество, които разгледахме в лекция 2 (за описване поведението на реални равновесни системи):

- **Ион-диполни взаимодействия - значими при разтваряне на йонно кристални вещества от полярни разтворители**
- **Дипол-диполни взаимодействия - значими при разтваряне на в-ва с полярна ковалентна връзка от полярни разтворители**
- **Водородни връзки - характерни за водни разтвори на алкохоли, въглехидрати, слаби карбоксилни к-ни**
- **Дисперсионни сили - оказват влияние при разтваряне на неполярни съединения в неполярни разтворители**

## 4.1. Йон-диполни взаимодействия

### Значими при контакт на йонно-кристални вещества с полярни разтворители



В-ва с йонен строеж: **NaCl, NaOH, AgCl, CaSO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Полярни р-ли: **H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH**

Процесът на разтваряне винаги е свързан с **пълна дисоциация** на разтвореното вещество, под влияние на разтворителя



## 4.1. Йон-диполни взаимодействия - продължение

**“Подобни разтварят подобни”**

Йонно-кристалните в-ва са добре разтворими в полярни разтворители (дисоцииращи с  $\epsilon > 40$ )

**Закон на Кулон**

$n^+$  = брой + заряди

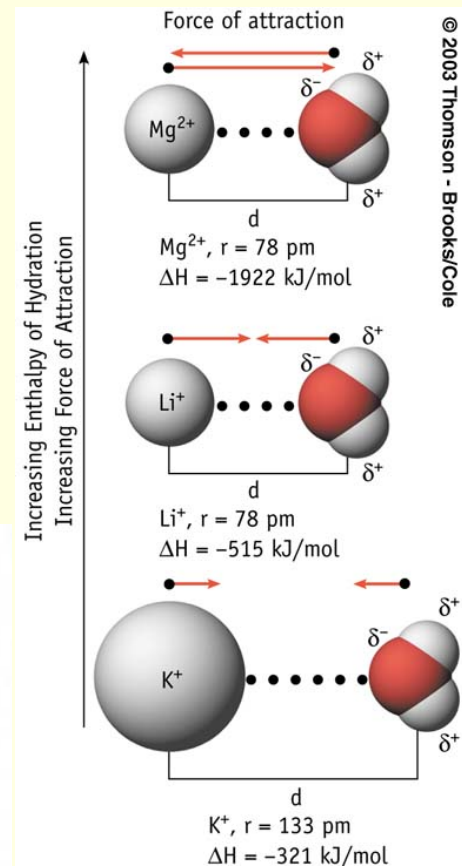
$n^-$  = брой - заряди

$e$  = заряд на електрона

$d$  = разстояние м/у частиците

$$F = \frac{(n^+ \cdot e)(n^- \cdot e)}{d^2}$$

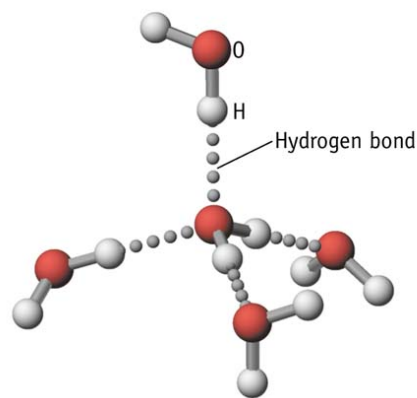
Cation	Ion Radius (pm)	Enthalpy of Ion Hydration (kJ/mol)
Li <sup>+</sup>	78	-515
Na <sup>+</sup>	98	-405
K <sup>+</sup>	133	-321
Rb <sup>+</sup>	149	-296
Cs <sup>+</sup>	165	-263



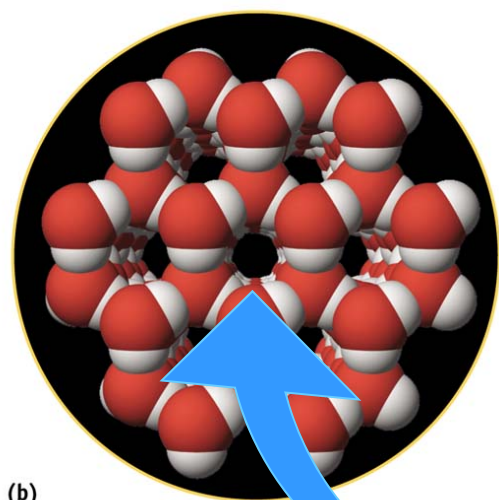
Колкото по-голям е зарядът и по-малък радиусът на йона, толкова повече енергия се отделя при разтварянето - т.е. разтварянето ще се извършва като спонтанен, енергетично изгоден процес

## 4.2. Дипол-диполни взаимодействия

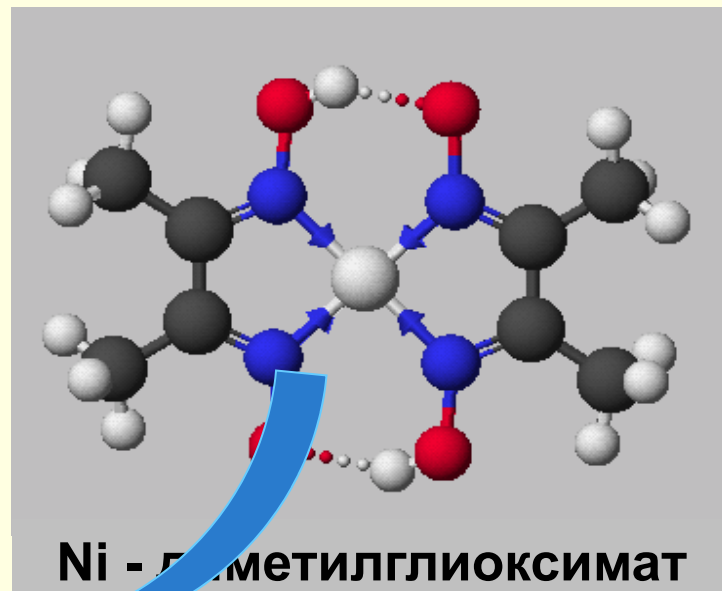
Метали, аморфни вещества и неполярни съединения са слабо разтворими във вода



(a)  
© 2003 Thomson - Brooks/Cole



(b)



Ni - диметилглиоксимат

При разтваряне се разрушават водородните връзки между водните молекули. Процесът е свързан с консумация на енергия.

- **Неутрални хелатни комплекси са неразтворими във вода**
- Само ако между разтвореното в-во и водата възникнат **нови Н-връзки**, общият енергиен баланс може да се промени.

## Разтворими във вода органични съединения:

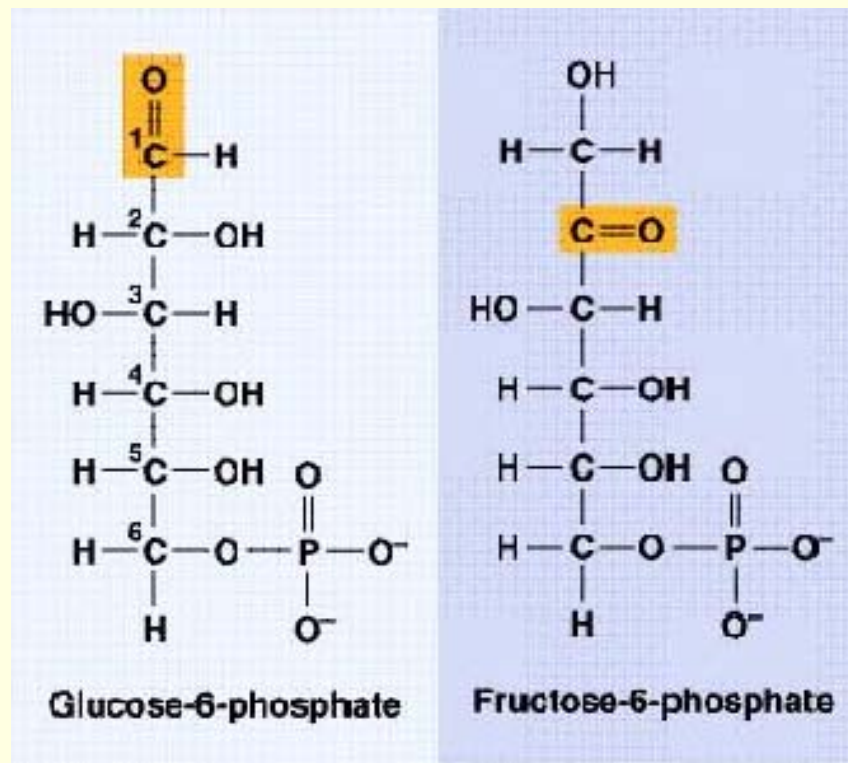
- Съдържат функционални групи, способни да образуват водородни връзки с  $\text{H}_2\text{O}$

**-OH; -COOH; -NH<sub>2</sub>;**

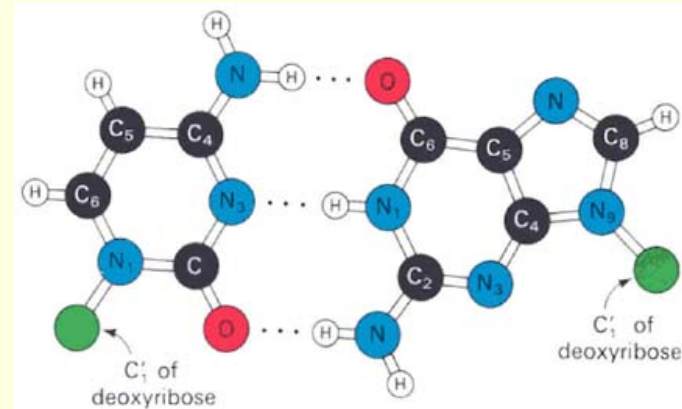
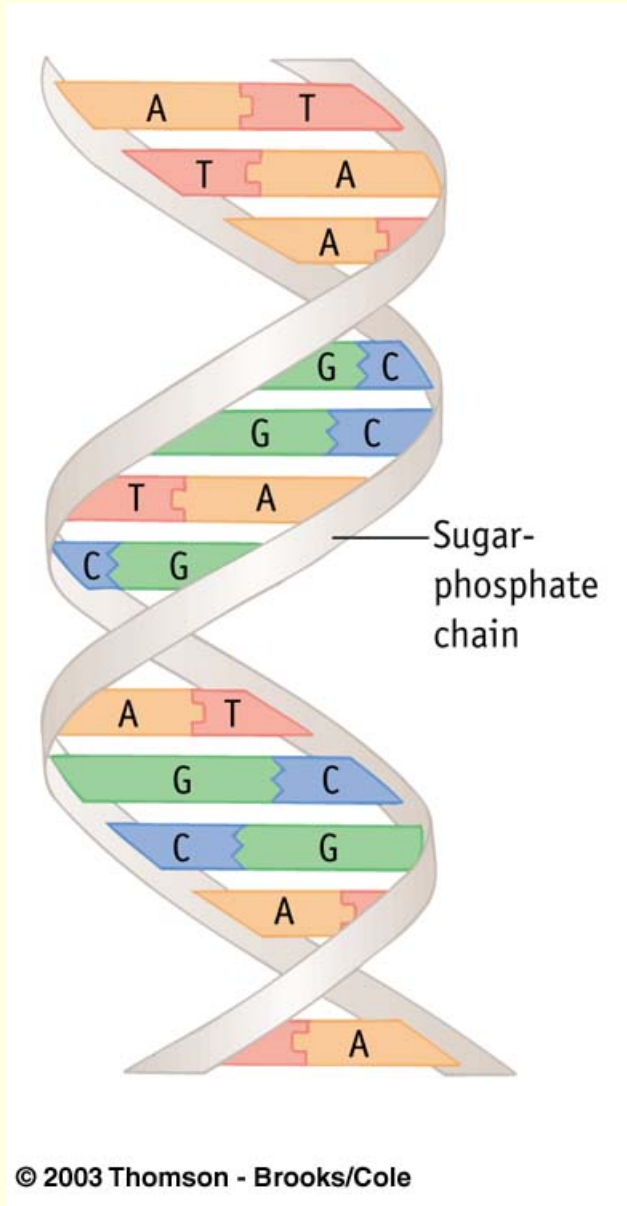
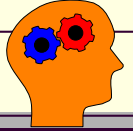
**-SO<sub>3</sub>H; -PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>**

Алкохолите са добри р-ли за органични съединения, защото:

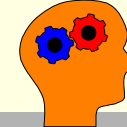
- ✓ Образуват *H*-връзки,
- ✓ Няма подредена структура на молекулите на разтворителя
- ✓ Имат слабо дисоцииращо действие



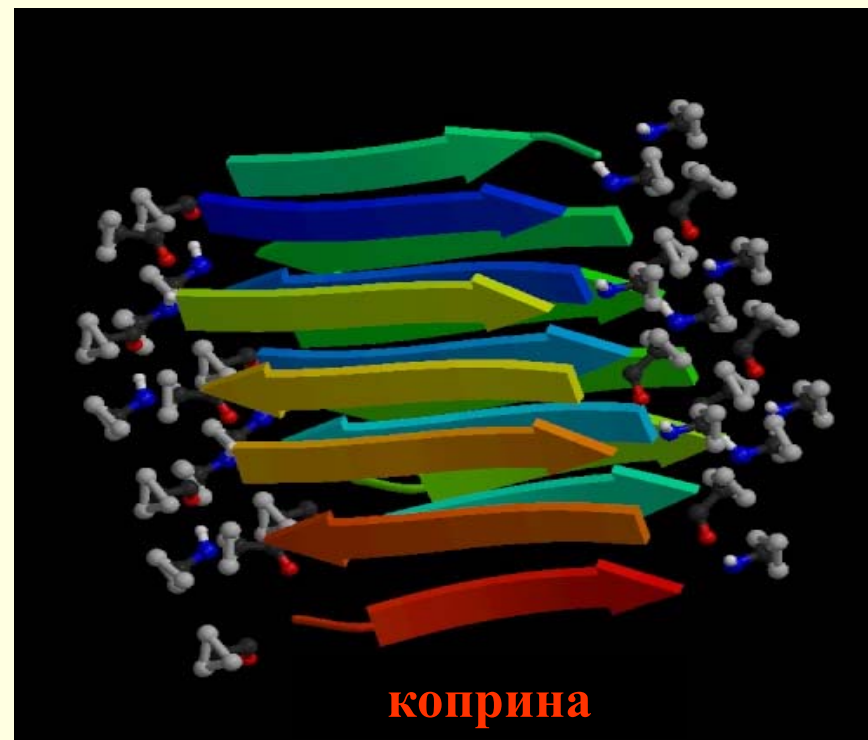
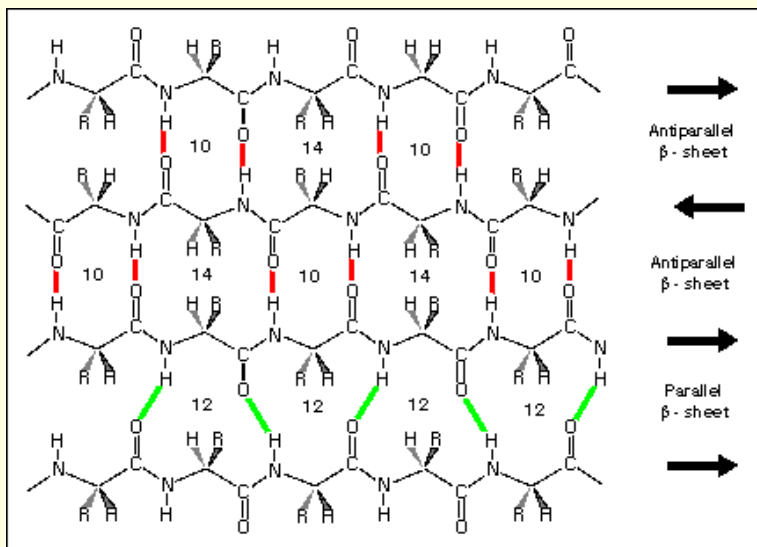
**“Подобни разтварят подобни”** – вещества, способни да създават *H*-връзки се разтварят добре в разтворители, които също създават *H*-връзки



Вътрешно молекулни, или междумолекулни **водородни връзки**, спираловидно огъващи макро-молекулата **НАМАЛЯВАТ РАЗТВОРИМОСТТА**



## Линейно ориентирани паралелни макромолекули

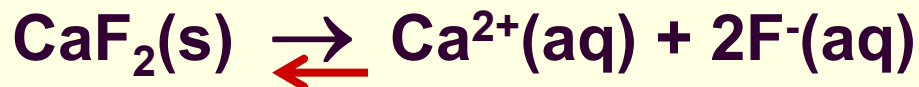


Големият брой вътрешно-молекулни и междумолекулни Н-връзки са причина за слабата разтворимост

**“Подобни разтварят подобни”** – вещества с големи неполярни молекули се разтварят добре в неполярни разтворители, без ясно изразена междумолекулна структура (Н-връзки)

## 5. Хетерогенно равновесие утайка-разтвор

Когато една сол се разтваря във вода, тя дисоциира на йони, заобиколени от молекулите на разтворителя (хидратирани)



Йоните в разтвора могат да се срещнат и да протече обратната реакция (**рекристализация**), която отново води до образуване на утайка

Равновесието се достига, когато скоростите на дисоциация и рекристализация се изравнят

- Разтворът, стоящ в равновесие с утайката се нарича **НАСИТЕН**.
- В системата, достигнала равновесие, не може да се разтвори повече вещество.

**РАВНОВЕСНАТА КОНСТАНТА** за процеса на разтваряне е:

$$K_s^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^{-}}^2$$

*Защо изпуснахме активността на  $\text{CaF}_2$ ?*

## 5.1. Произведение на разтворимост (K<sub>s</sub>)

За общият равновесен процес на разтваряне и утаяване:



Количествената оценка на равновесието се дава с константата:

$$K_s^0 = a_M^x \cdot a_B^y$$

Термодинамично  
произведение на  
разтворимост

$$K_s^c = [M]^x \cdot [B]^y$$

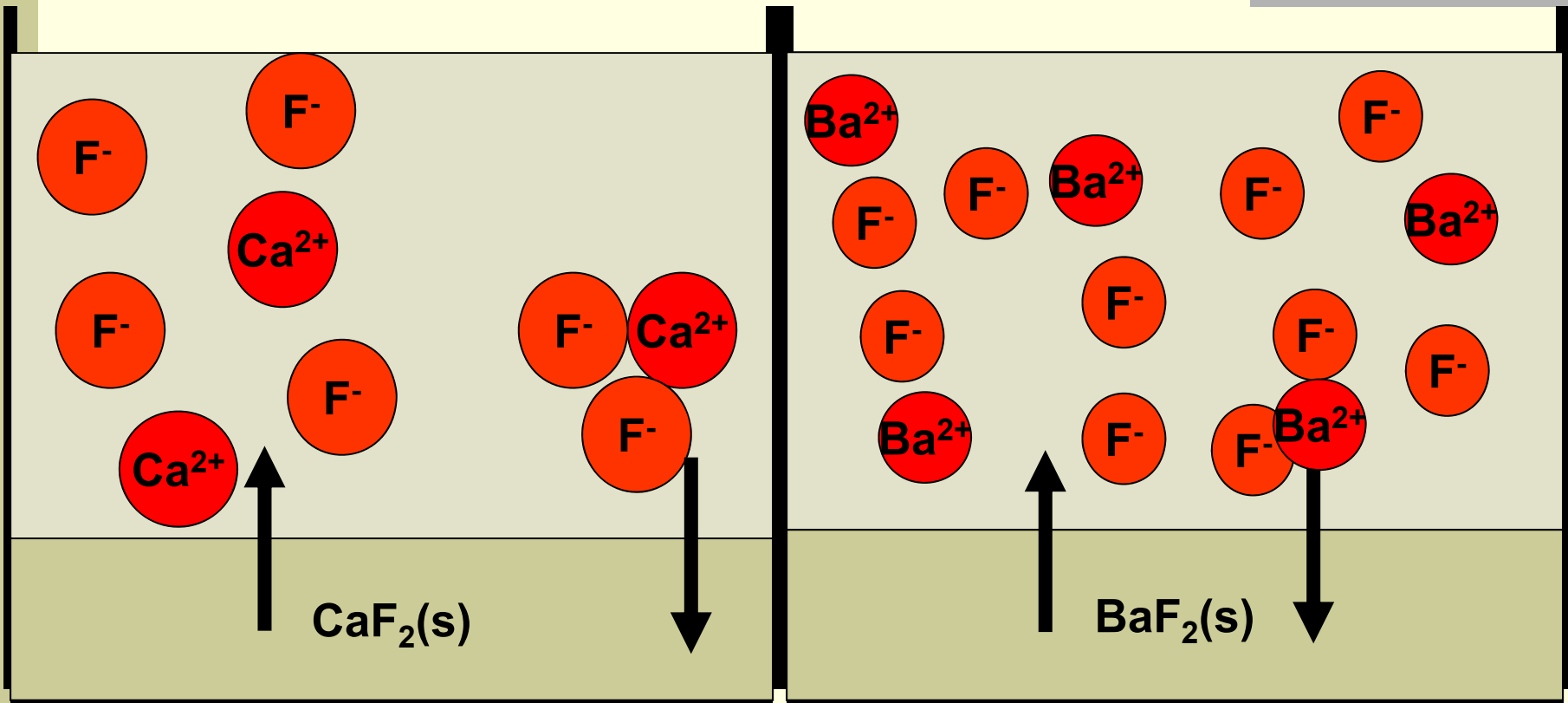
Концентрационно  
произведение на  
разтворимост

$$K_s^0 = K_s^c \cdot f_M^x \cdot f_B^y$$

Връзка между тях

- ✓  $K_s^0$  зависи само от свойствата на в-вата и от температурата
- ✓  $K_s^c$  зависи И ОТ ЗАРЯДИТЕ на йоните участващи в утайката, И ОТ ЙОННАТА СИЛА на заобикалящия ги наситен разтвор
- ✓ За разредени разтвори (близки до идеални с-ми)  $K_s^0 = K_s^c$
- ✓ За реални разтвори с висока йонна сила  $K_s^0 < K_s^c$

## 5.1. Произведение на разтворимост - *продължение*



$$K_s(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$$

$$K_s(\text{BaF}_2) = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Колкото **ПО-НИСКА** е стойността на произведението на разтворимост, толкова **ПО-МАЛКА** е концентрацията на йони в наситения разтвор



# Таблицы за произведение на разтворимост – Solubility product

## $K_s < 10^{-5}$ - малкоразтворими съединения

**TABLE 15.4**  $K_{sp}$  Values at 25°C for Common Ionic Solids

Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)	Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)	Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)
<b>Fluorides</b>		Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> *	$2 \times 10^{-9}$	Co(OH) <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-16}$
BaF <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-5}$	BaCrO <sub>4</sub>	$8.5 \times 10^{-11}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-16}$
MgF <sub>2</sub>	$6.4 \times 10^{-9}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$9.0 \times 10^{-12}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-17}$
PbF <sub>2</sub>	$4 \times 10^{-8}$	PbCrO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-16}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-19}$
SrF <sub>2</sub>	$7.9 \times 10^{-10}$			Hg(OH) <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-26}$
CaF <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^{-11}$	<b>Carbonates</b>		Sn(OH) <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-27}$
		NiCO <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$6.7 \times 10^{-31}$
<b>Chlorides</b>		CaCO <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-9}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-32}$
PbCl <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$	BaCO <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-38}$
AgCl	$1.6 \times 10^{-10}$	SrCO <sub>3</sub>	$7 \times 10^{-10}$	Co(OH) <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-43}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> *	$1.1 \times 10^{-18}$	CuCO <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-10}$		
		ZnCO <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-10}$	<b>Sulfides</b>	
<b>Bromides</b>		MnCO <sub>3</sub>	$8.8 \times 10^{-11}$	MnS	$2.3 \times 10^{-13}$
PbBr <sub>2</sub>	$4.6 \times 10^{-6}$	FeCO <sub>3</sub>	$2.1 \times 10^{-11}$	FeS	$3.7 \times 10^{-19}$
AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.1 \times 10^{-12}$	NiS	$3 \times 10^{-21}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> *	$1.3 \times 10^{-22}$	CdCO <sub>3</sub>	$5.2 \times 10^{-12}$	CoS	$5 \times 10^{-22}$
		PbCO <sub>3</sub>	$1.5 \times 10^{-15}$	ZnS	$2.5 \times 10^{-22}$
<b>Iodides</b>		MgCO <sub>3</sub>	$6.8 \times 10^{-6}$	SnS	$1 \times 10^{-26}$
PbI <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-8}$	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	$9.0 \times 10^{-15}$	CdS	$1.0 \times 10^{-28}$
AgI	$1.5 \times 10^{-16}$			PbS	$7 \times 10^{-29}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> *	$4.5 \times 10^{-29}$	<b>Hydroxides</b>		CuS	$8.5 \times 10^{-45}$
		Ba(OH) <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-3}$	Ag <sub>2</sub> S	$1.6 \times 10^{-49}$
<b>Sulfates</b>		Sr(OH) <sub>2</sub>	$3.2 \times 10^{-4}$	HgS	$1.6 \times 10^{-54}$
CaSO <sub>4</sub>	$6.1 \times 10^{-5}$	Ca(OH) <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-6}$		
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-5}$	AgOH	$2.0 \times 10^{-8}$	<b>Phosphates</b>	
SrSO <sub>4</sub>	$3.2 \times 10^{-7}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$8.9 \times 10^{-12}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1.8 \times 10^{-18}$
PbSO <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-8}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-13}$	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-31}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.5 \times 10^{-9}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$5.9 \times 10^{-15}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-32}$
		Pb(OH) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-15}$	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-39}$
<b>Chromates</b>		Fe(OH) <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-15}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-54}$
SrCrO <sub>4</sub>	$3.6 \times 10^{-5}$				

За хетерогенни равновесия при малкоразтворими съединения

$$K_S^C = K_S^O$$

Защото наситените р-ри **СА БЛИЗКИ ДО ИДЕАЛНИ** – те са с много **НИСКИ** концентрации!!

$$a = C$$

## 5.2. Експонент от произведение на разтворимост (pK<sub>s</sub>)

$$10^{-54} < K_s < 10^{-5}$$

Стойностите на K<sub>s</sub> варират в широки граници, затова е удобно да се използва “p” функцията

$$pK_s = -\log K_s$$

**Колкото по-ниско е K<sub>s</sub>, толкова по-висока е съответната стойност за pK<sub>s</sub>**

$$K_s(\text{HgS})=10^{-54} < K_s(\text{PbCl}_2) = 10^{-5}$$

$$pK_s = 54 > pK_s = 5$$

### 5.3. Условия за получаване и разтваряне на утайки

За съпоставяне на изходен разтвор (при конкретни условия), спрямо равновесното състояние, се използва сравнението между **коэффициента на реакцията (Q) и равновесната константа (K<sub>s</sub>)**.



$$K_s^c = [M]^x \cdot [V]^y \text{ За равновесие!}$$

Константата се изразява с моларните равновесни концентрации, затова в израза не могат да се поставят изходните концентрации на реагиращите вещества!!!

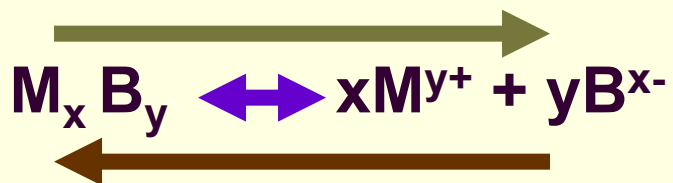
Коефициентът на реакцията може да се запише **ЗА ВСЯКО НАЧАЛНО СЪСТОЯНИЕ НА СИСТЕМАТА**

$$Q = [M]^x \cdot [V]^y$$

Където [M] и [V] са **НАЧАЛНИТЕ** моларни концентрации на реагиращите в-ва

**Q показва посоката, в която ще протече реакцията, за да се достигне равновесие**

### 5.3. Условия за получаване и разтваряне на утайки - *продължение*



$$K_s^c = [M]^x \cdot [B]^y$$

$$Q < K_s^c$$

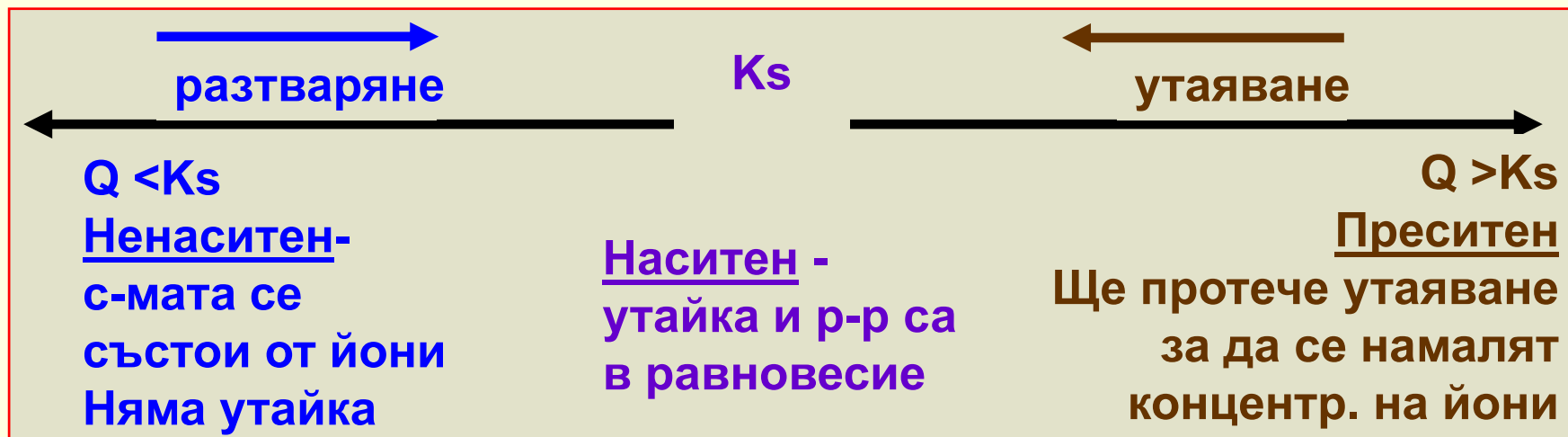
Разтворът е **НЕНАСИТЕН**

$$K_s^c = Q$$

Разтворът е **НАСИТЕН** с-мата е в равновесие

$$Q > K_s^c$$

Разтворът е **ПРЕСИТЕН**



## 5.4. Мерни единици на произведението на разтворимост

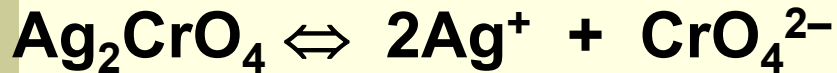
Запишете произведенията на разтворимост за следните утайки.

Определете мерните единици за всяко от тях!



$$K_s^c = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

(mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>)



$$K_s^c = [\text{Ag}^+]^2.[\text{CrO}_4^{2-}]$$

(mol<sup>3</sup>/l<sup>3</sup>)



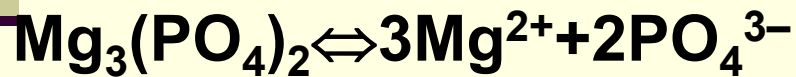
$$K_s^c = [\text{Mg}^{2+}].[\text{F}^-]^2$$

(mol<sup>3</sup>/l<sup>3</sup>)

$$K_s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$K_s_{\text{MgF}_2} = 6,4 \cdot 10^{-9}$$

***Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> е по-малко разтворим от MgF<sub>2</sub>***



$$K_s^c = [\text{Mg}^{2+}]^3 . [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

(mol<sup>5</sup>/l<sup>5</sup>)

Стойностите на  $K_s$  може да се сравняват, само ако имат еднакви мерни единици!

## 5.5. Изчисляване на равновесните концентрации на йоните в разтвора от $K_s$

Ако е известно  $K_s$  за утайка, може да се изчислят концентрациите на йони в **наситения разтвор**



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

$$K_s^c = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s^c} = 10^{-5} (\text{mol/l})$$



$$[\text{F}^-] = 2.[\text{Mg}^{2+}]$$

$$K_s^c = [\text{Mg}^{2+}] \cdot 2^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}]^2 = 4[\text{Mg}^{2+}]^3$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{6.4 \times 10^{-9}}{4}} = 1.2 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

## 6. Разтворимост на утайки

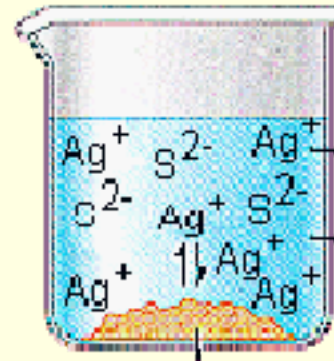
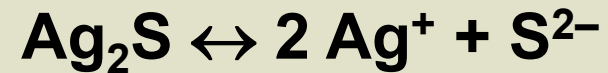
**РАЗТВОРИМОСТ (S)** на едно съединение се нарича моларната концентрация на наситения разтвор



$$[\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

$$S = C_{\text{CaF}_2}$$



$$[\text{Ag}^+] = 2S$$

$$[\text{S}^{2-}] = S$$

$$S = C_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

- **S - ВИНАГИ** се изразява спрямо **ВЕЩЕСТВОТО НА УТАЙКАТА**
- Моларните концентрации на йоните в наситения р-р се изчисляват, като умножим S по броя йони, отделени при разтваряне на 1 mol утайка

## 6.1. Връзка между $K_s$ и разтворимост (S)

Да изразим връзката между S и  $K_s$  в наситения разтвор



$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$$

$$K_s = S^2$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt{K_s}$$



$$[\text{Pb}^{2+}] = S$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Малкоразтворими съединения с различна стехиометрия могат да се сравняват САМО чрез S



## 6.2. Сравняване на малкоразтворими съединения по $K_s$ и $S$

### I. Чрез съпоставяне на $K_s$ могат да се сравняват:

➤ Съединения с еднаква стехиометрия за молекулите на утайката

бр. йони	Формула	М:А	$K_s$	$S$ (M)
2	$MgCO_3$	1:1	$3.5 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-4}$
2	$PbSO_4$	1:1	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4}$
2	$BaCrO_4$	1:1	$2.1 \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-5}$

➤ Ако съединенията са с различна стехиометрия, но с еднакъв общ брой йони

3	$Ca(OH)_2$	1:2	$5.5 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-2}$
3	$BaF_2$	1:2	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-3}$
3	$CaF_2$	1:2	$3.2 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-4}$
3	$Ag_2CrO_4$	2:1	$2.6 \times 10^{-12}$	$8.7 \times 10^{-5}$

## Сравняване по $K_s$

Утайка	$K_s$	Утайка	$K_s$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FeS	$6,3 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
AgIO <sub>3</sub>	$3,1 \cdot 10^{-8}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-32}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-97}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-9}$	PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$
	$1,2 \cdot 10^{-6}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-17}$
CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$		

✓ За утайки с формула **MA**

$$K_s(\text{mol}^2 / \text{l}^2)$$

✓ За утайки с формули **M<sub>2</sub>A** и **MA<sub>2</sub>**

$$K_s(\text{mol}^3 / \text{l}^3)$$

✓ За утайки с формули **M<sub>3</sub>A** и **MA<sub>3</sub>**

$$K_s(\text{mol}^4 / \text{l}^4)$$

## 6.2. Сравняване на малкоразтворими съединения по $K_s$ и $S$

### II. Чрез $S$ могат да се сравняват съединения с РАЗЛИЧНА СТЕХИОМЕТРИЯ

**TABLE 15.5** Calculated Solubilities for  $\text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  at  $25^\circ\text{C}$

Salt	$K_{sp}$	Calculated Solubility (mol/L)
$\text{CuS}$	$8.5 \times 10^{-45}$	$9.2 \times 10^{-23}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$1.6 \times 10^{-49}$	$3.4 \times 10^{-17}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1.1 \times 10^{-73}$	$1.0 \times 10^{-15}$

- ✓ Най-малко е произведението на разтворимост за  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
- ✓ Но най-ниска е разтворимостта на  $\text{CuS}$

Да видим как точно влияе стехиометрията на утайката върху връзката  
 $S \leftrightarrow K_s$   
в общия случай?

### 6.3. Обща връзка между $K_s$ и $S$

В общия случай на утайка  $M_x B_y$



$$K_s^c = [M]^{x} \cdot [B]^{y}$$

$$[M^{y+}] = xS$$

$$K_s = (xS)^x \cdot (yS)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

$$[B^{x-}] = yS$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

Чрез разтворимост ( $S$ ) могат да се сравняват свойства на всички съединения, независимо от стехиометрията.

Най-малко разтворимо е съединението, за което равновесната моларна концентрация в наситения разтвор е най-ниска ( $S=\min$ ).

### 6.3. Обща връзка между $K_s$ и $S$ - примери

В зависимост от конкретната стехиометрия на утайката, замествайки в общата формула можете да получите конкретните числови връзки между  $K_s$  и  $S$

$$Ks_{MA} = S \cdot S = S^2$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[2]{K_s}$$

$$Ks_{(M_2A;MA_2)} = (2S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$Ks_{(M_3A;MA_3)} = (3S)^3 \cdot S = 27 \cdot S^4$$

$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$$

$$Ks_{(M_3A_2;M_2A_3)} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5$$

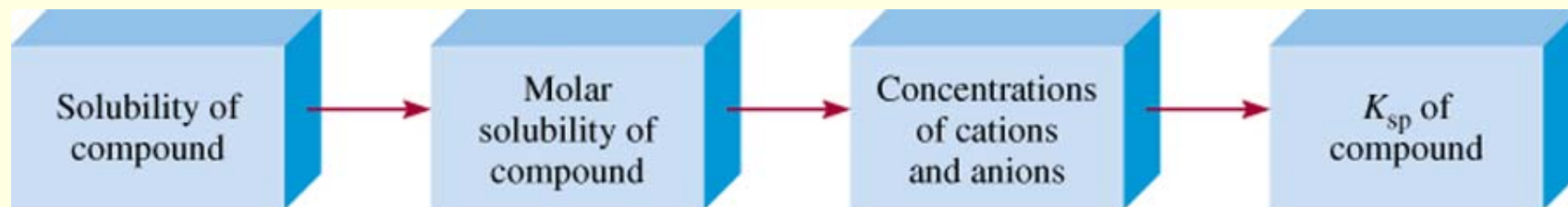
$$S(\text{mol/l}) = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

## 6.4. Моларна разтворимост и разтворимост в g/l

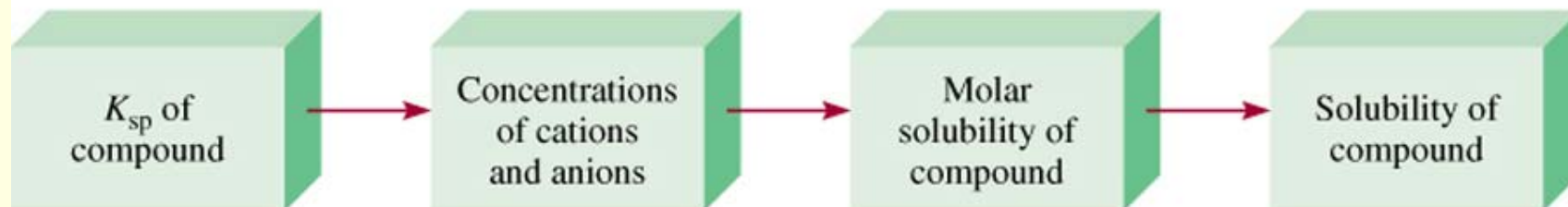
В много таблици и справочници разтворимостта е дадена в грамове разтворено вещество, съдържащи се в 1 литър от наситения р-р (g/l)

За да се отличат двата вида концентрации, използвани за означаване на разтворимостта, често **S** се нарича **МОЛАРНА РАЗТВОРИМОСТ (mol/l)**

За да изчислявате равновесни състояния при малкоразтворими съединения, трябва да знаете връзките между концентрациите!



$$\text{Разтворимо ст}(g/l) \Leftrightarrow S(\text{mol/l}) \Leftrightarrow [C_{\text{йонни}}] \Leftrightarrow K_s$$



(b)



Чрез изпаряване наситен разтвор на  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , експериментално е установено, че разтворимостта е кристалната сол е 0,006 g/l. Определете  $K_s$ .

$$M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 128 \text{ g / mol}$$

$$S(\text{mol / l}) = \frac{m(\text{g})}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot V(\text{l})}$$

$$S(\text{mol / l}) = \frac{0.006}{128} = 4,7 \cdot 10^{-5}$$



$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_s = S^2 = (4,7)^2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s = 2,2 \cdot 10^{-9}$$

$$S(\text{mol / l}) = \frac{\text{разтворимост}(\text{g / l})}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}$$

**Как можете да изчислите  $K_s$ , ако разтворимостта е дадена в W%?**

$$S(\text{mol / l}) = \frac{w\% \cdot 10}{M_m}$$

## 7. Фактори от които зависят $K_s$ и $S$

- Температура
- Йонна сила  
(солев ефект)
- Общ йон
- Странични реакции
  - ✓ с катиона
  - ✓ с аниона



Henri Le Chatelier (1850 - 1936)



## 7.1. Влияние на температурата върху равновесието

Температурата е **ЕДИНСТВЕНИЯТ ПАРАМЕТЪР**, който води до промяна в **числената стойност** на термодинамичното произведение на разтворимост  $K_s^0$

**Table 14.2** • Data for Calculating Enthalpy of Solution

Compound	$\Delta H_f^\circ(s)$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ(aq, 1\ m)$ (kJ/mol)
LiF	-616.9	-611.1
NaF	-573.6	-572.8
KF	-568.6	-585.0
RbF	-557.7	-583.8
LiCl	-408.6	-445.6
NaCl	-411.2	-407.3
KCl	-436.7	-419.5
RbCl	-435.4	-418.3
NaOH	-425.9	-469.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-365.6	-339.9

Посоката, в която се променя на  $K_s$  зависи от топлинния ефект при разтваряне

➤  $K_s$  не се променя съществено с повишаване на температурата

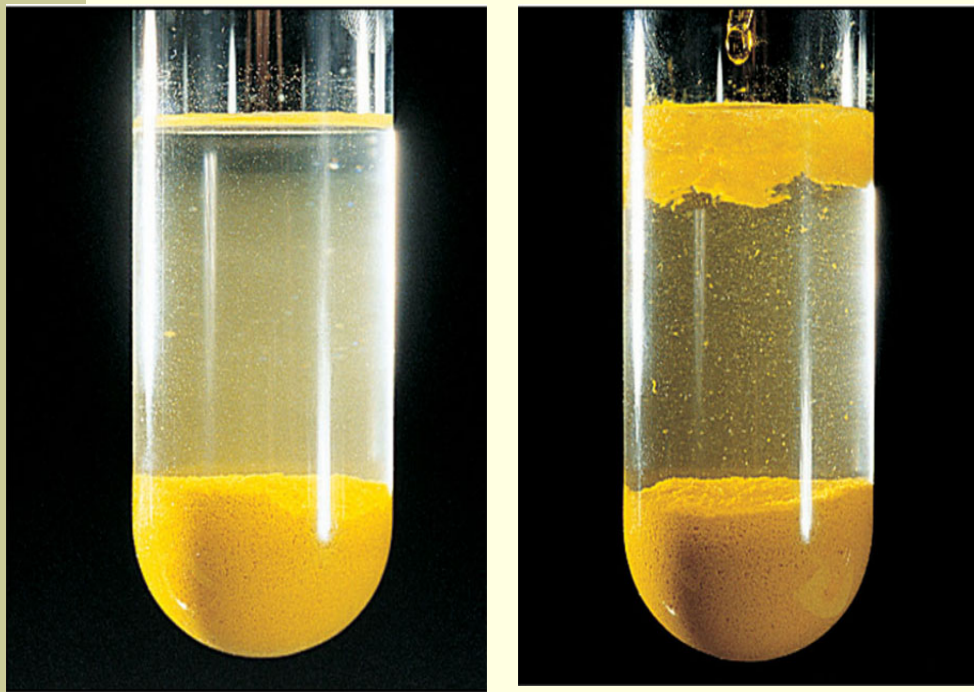
➤  $K_s$  намалява с повишаване на температурата

➤  $K_s$  с нараства повишаване на температурата

Промяната на разтворимостта следва промяната на  $K_s$

## 7.2. Промяна в концентрацията на йоните

Какво ще се наблюдава, ако към наситен разтвор на  $PbCrO_4$  добавим още 10 капки  $K_2CrO_4$ ?



Ще протече утаяване, докато на  $Pb^{2+}$  и  $CrO_4^{2-}$  стане равно на  $K_s$ .

*Коя от величините ще се промени  $K_s$  или  $S$ ?*

$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$$

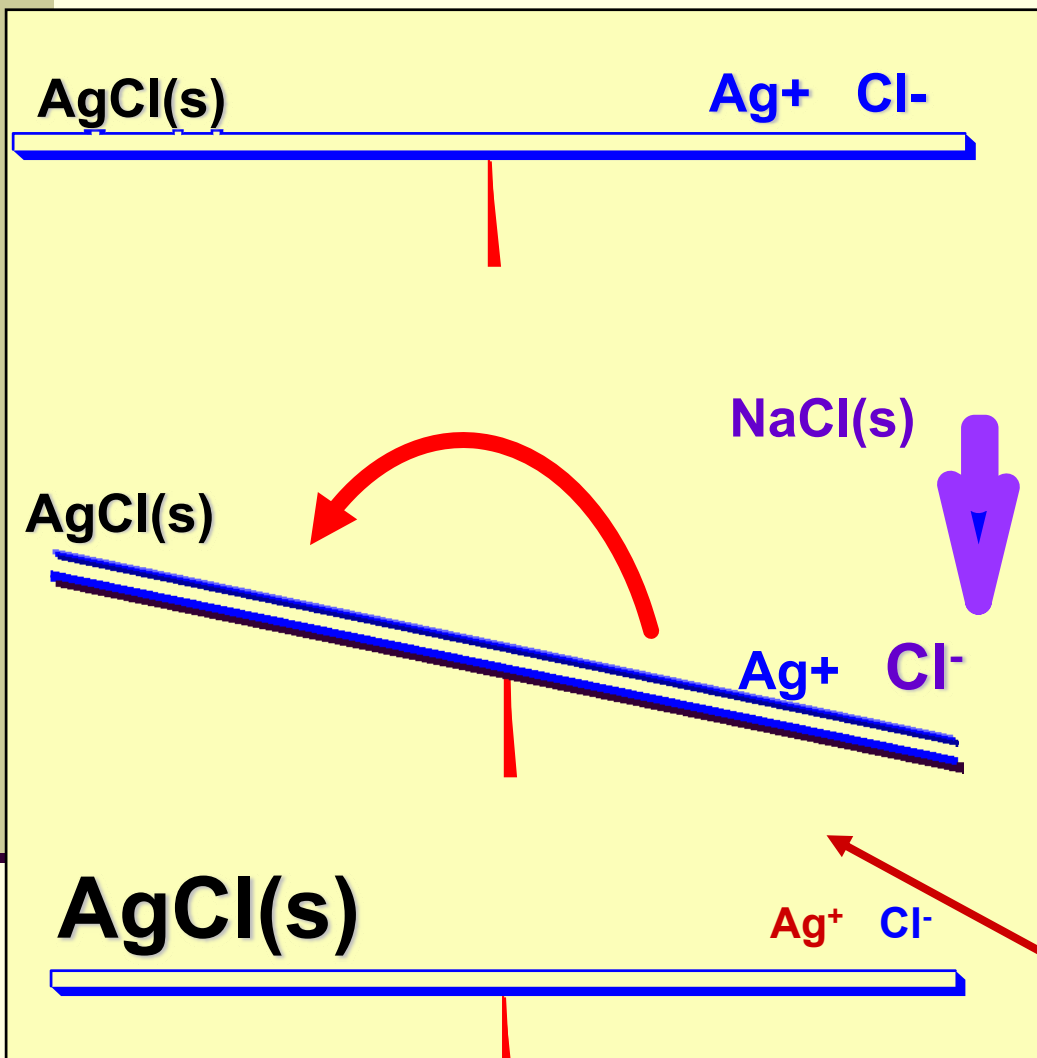
**$K_s$  ще се запази!**

$$S = C_{PbCrO_4} \quad S = [Pb^{2+}]$$

Количествена оценка за разтварянето на утайката се дава **CAMO** с концентрацията на  $Pb^{2+}$ , защото  $CrO_4^{2-}$  са внесени в системата

**$S$  ще намалее!!**

# Ефект на общ йон – влияние върху $K_s$ и $S$



Ефект на общ йон  
 $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$Q = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

$$K_s < Q$$



Образува се повече утайка от AgCl и разтворимостта намалява

При внасяне на общ йон в наситения р-р  $S$  намалява, а  $K_s$  не се променя

Разтворимостта ще се оценява само с равновесната концентрация на Ag<sup>+</sup>

## 7.3. Влияние на йонната сила – солев ефект



С увеличаване концентрацията на соли в разтвора **йонната сила расте**, а активността намалява и съответните **коэффициенти на активност също намаляват** ( $f \ll 1$ ).

$$K_s^0 = a_M^x \cdot a_B^y$$

$$K_s^0 = K_s^c \cdot f_M^x \cdot f_B^y$$

$$K_s^c = \frac{K_s^0}{f_M^x \cdot f_B^y}$$

Това води до стимулиране на разтварянето, за да се достигне състоянието на наситен разтвор

$$K_s^0 < K_s^c$$

Този ефект на йонната сила, водещ до стимулиране процеса на разтваряне на утайките се нарича **СОЛЕВ ЕФЕКТ**

## 7.3. Солев ефект- влияние на заряда на йоните

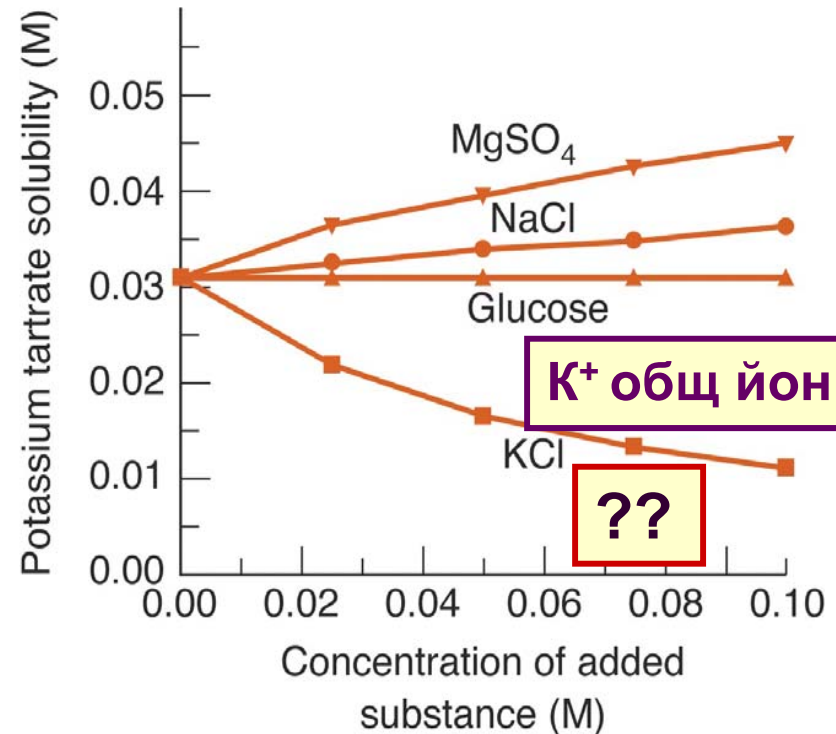
Солевиот ефект зависи от **концентрацията и заряда на йоните!**  
**Влиянието му се засилва когато:**

- Се увеличават зарядите на йоните на електролита, присъстващ в наситения р-р

*Разтворимостта на калиев тартарат ( $K_2C_4H_4O_6$ ) в присъствие на:*

- ✓ *глюкоза не се променя*
- ✓ *NaCl - се увеличава слабо*
- ✓ *MgSO<sub>4</sub> - се увеличава по-силно*

- Се увеличава зарядът и броят на собствените йони на утайката



Определете разтворимостта на кои утайки ще бъде по-силно повлияна от солевиот ефект?

## 7.4. Влияние на странични реакции върху разтворимостта

В хетерогенна равновесна система утайка-разтвор влиянието на възможните странични реакции върху разтворимостта се отчита чрез **алфа-коэффициенти**



$$K'_s = [M]' \cdot [A]'$$

$$K'_s = K_s^c \cdot \alpha_M^x \cdot \alpha_B^y$$

В присъствие на пречеци реакции  $K'_s$  и  $S$  винаги нарастват!

➤ За КАТИОНА:

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}$$

➤ За АНИОНА:

$$\alpha_B = \frac{[A]'}{[A]}$$

Типични пречеци реакции:

Катионът може да образува КОМПЛЕКС с лиганд  $X$  (или  $OH^-$ )

$$\alpha_M \geq 1 (\text{зависи от } \beta_{MX_n}; [X])$$

Анионът е ОСНОВА, която се протонира (в зависимост от pH)

$$\alpha_A \geq 1 (\text{зависи от } K_{aH_2A}; pH)$$

## 7.4. Изразяване на $K_s'$ при **КОНКРЕТНИ УСЛОВИЯ** - примери

Определете кой от йоните участва в странична р-я?

Запишете съответното условно произведение на разтворимост



1. Ако към разтвора прибавите  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ?

$$K_s' = K_s^c \cdot \alpha_{\text{Fe}}$$

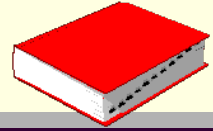
2. Ако към разтвора прибавите  $\text{HCl}$ ?

$$K_s' = K_s^c \cdot \alpha_{\text{OH}}^3$$

3. Ако към разтвора прибавите  $\text{NaOH}$ ?

$$K_s^c = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$S = [\text{Fe}^{3+}]$$




Не бъркайте ПРОИЗВЕДЕНИЕТО НА РАЗТВОРИМОСТ с РАЗТВОРИМОСТТА!

- ✓ Произведението на разтворимост е равновесна константа и зависи само от свойствата на веществото, разтворителя и температурата
- ✓ Разтворимостта е концентрация на наситения разтвор и зависи от концентрациите на други йони в системата, от рН и температурата
- ✓ Разтворимостта може да бъде лесно управлявана, като се провокира поведение на системата в желаната посока - утаяване или разтваряне

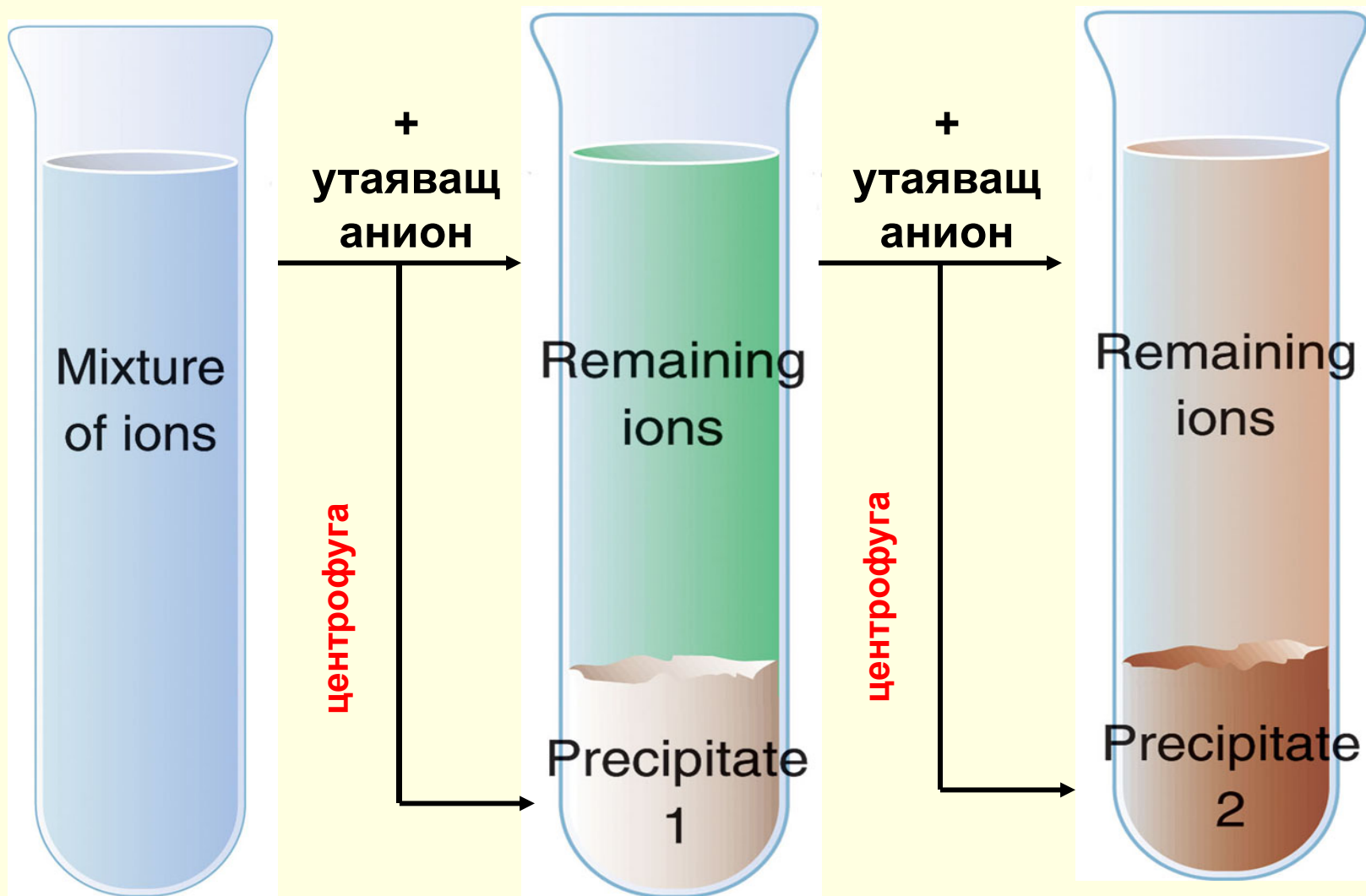


## 8. Приложение на хетерогенно равновесие утайка-разтвор за разделяне и доказване на катиони при качествен анализ

**Table 16.5** Separation of Cations into Groups According to Their Precipitation Reactions with Various Reagents

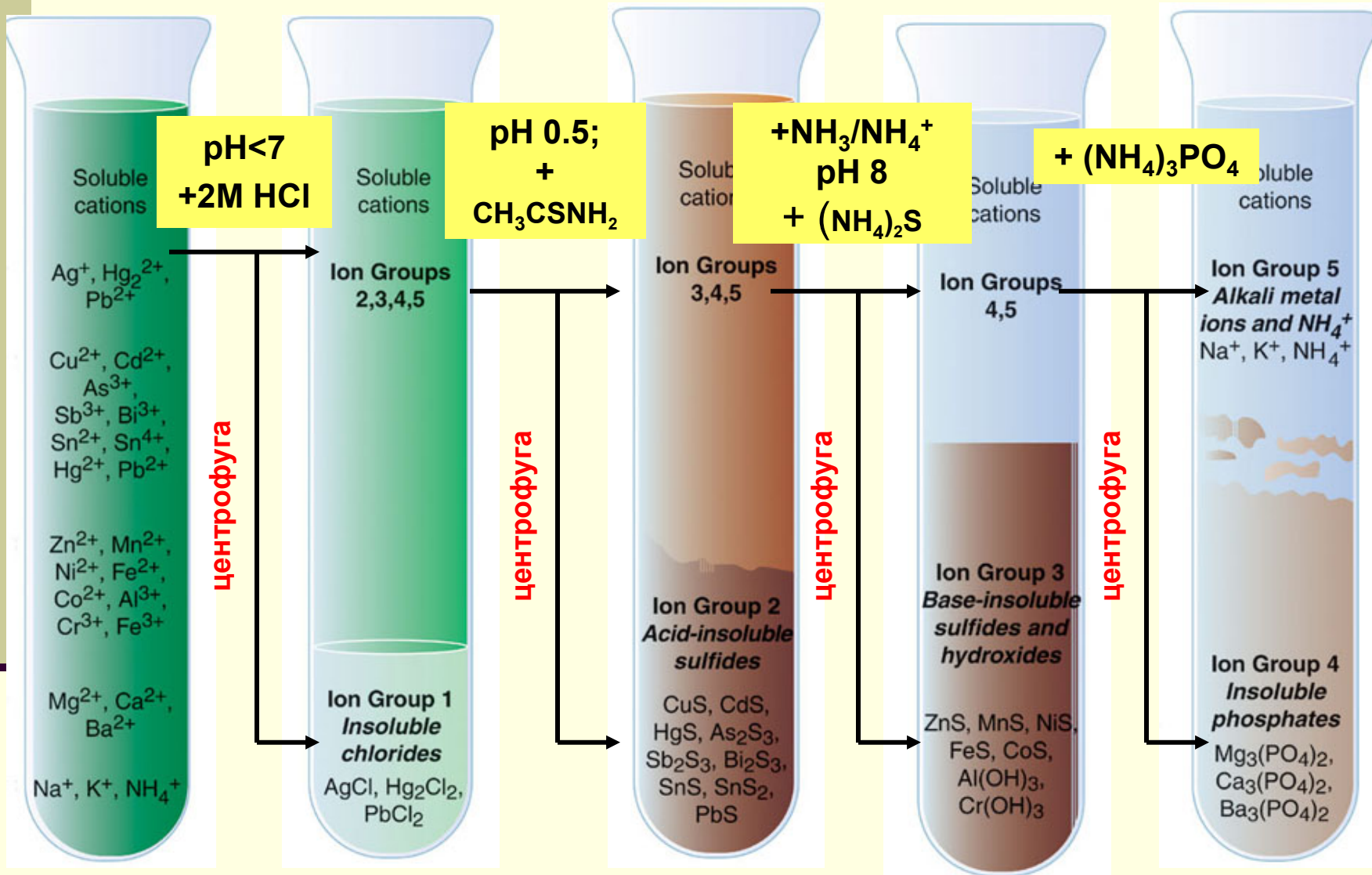
Group	Cation	Precipitating Reagents	Insoluble Compound	$K_{sp}$
1	$\text{Ag}^+$	 <p>In acidic solutions</p>	$\text{AgCl}$	$1.6 \times 10^{-10}$
	$\text{Hg}_2^{2+}$		$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$3.5 \times 10^{-18}$
	$\text{Pb}^{2+}$		$\text{PbCl}_2$	$2.4 \times 10^{-4}$
2	$\text{Bi}^{3+}$		$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1.6 \times 10^{-72}$
	$\text{Cd}^{2+}$		$\text{CdS}$	$8.0 \times 10^{-28}$
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuS}$	$6.0 \times 10^{-37}$	
	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{SnS}$	$1.0 \times 10^{-26}$	
3	$\text{Al}^{3+}$	<p><math>\text{H}_2\text{S}</math> in basic solutions</p>	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.8 \times 10^{-33}$
	$\text{Co}^{2+}$		$\text{CoS}$	$4.0 \times 10^{-21}$
	$\text{Cr}^{3+}$		$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$3.0 \times 10^{-29}$
	$\text{Fe}^{2+}$		$\text{FeS}$	$6.0 \times 10^{-19}$
	$\text{Mn}^{2+}$		$\text{MnS}$	$3.0 \times 10^{-14}$
	$\text{Ni}^{2+}$		$\text{NiS}$	$1.4 \times 10^{-24}$
	$\text{Zn}^{2+}$		$\text{ZnS}$	$3.0 \times 10^{-23}$
4	$\text{Ba}^{2+}$	<p><math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></p>	$\text{BaCO}_3$	$8.1 \times 10^{-9}$
	$\text{Ca}^{2+}$		$\text{CaCO}_3$	$8.7 \times 10^{-9}$
	$\text{Sr}^{2+}$		$\text{SrCO}_3$	$1.6 \times 10^{-9}$
5	$\text{K}^+$	<p>No precipitating reagent</p>	None	
	$\text{Na}^+$		None	
	$\text{NH}_4^+$		None	

## 8.1. Принцип за групово разделяне на йоните при качествен анализ

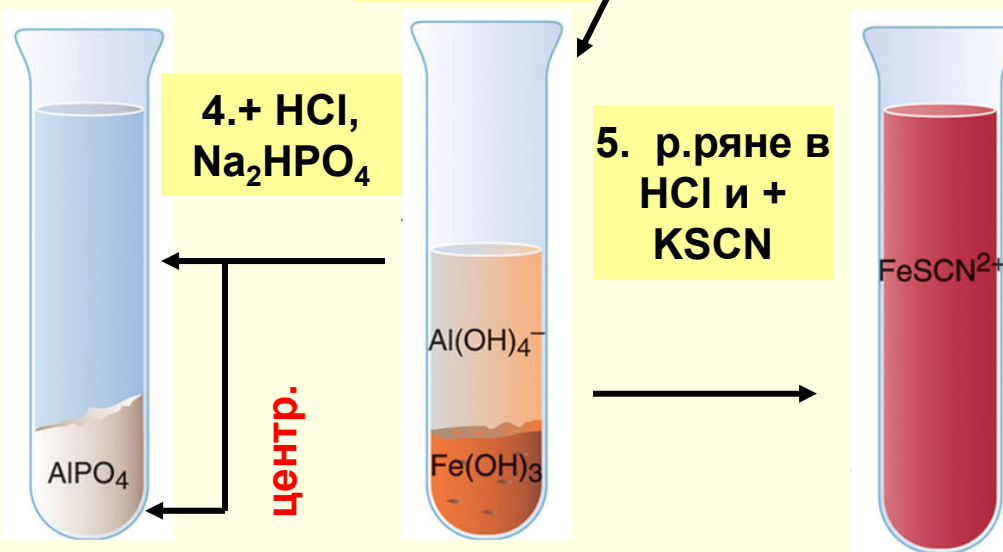
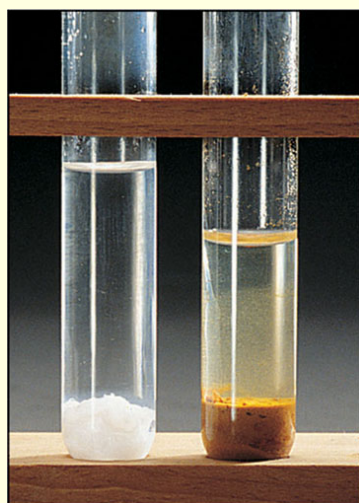
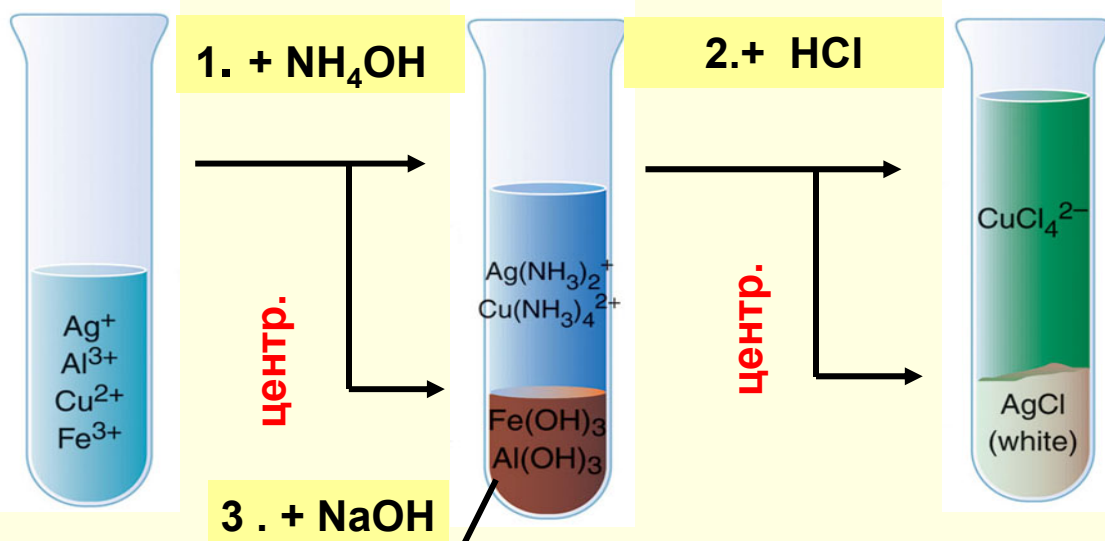
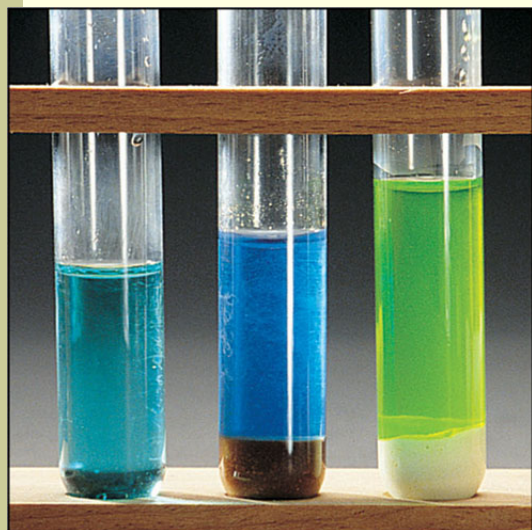


Ако разтвора съдържа:  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

## 8.2. Обща схема на качествен анализ за 1-5 групи катиони



# Кратка схема за качествен анализ на сплав за $\text{Ag}^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$



## Какво трябва да научите от тази лекция?

- Видовете взаимодействия между течна и твърда фаза при разтваряне на утайки.
- Величините с които се описва равновесието утайка-разтвор
  - Произведение на разтворимост  $K_s$  и експонента –  $pK_s$
  - От какво зависят мерните единици на  $K_s$
- Какво представлява разтворимостта  $S$  при хетерогенни равновесия.
- Каква е връзката между  $K_s$  и  $S$
- При какви условия се получават и разтварят на утайките – наситени, ненаситени и преситени разтвори .
- Как влияят условията в системата върху равновесието – утайка/разтвор
  - Температура
  - Йона сила
  - Внасяне на общ йон
  - Странични реакции на катиона и аниона
- Условно произведение на разтворимост

## Пример:

Определете дали ще се получи утайка в разтвор, получен при смесване на следните разтвори:

200 ml  $10^{-2}$  M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  + 200 ml  $10^{-1}$  M NaF + 100 ml  $10^{-2}$  M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$



$$K_s(\text{MgF}_2) = 6,4 \cdot 10^{-9}$$

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$Q = \left( \frac{200 \cdot 10^{-2}}{500} \right) \left( \frac{200 \cdot 10^{-1}}{500} \right)^2$$

$$Q = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}$$

$$Q = 6,4 \cdot 10^{-6} > K_s^0$$



$$K_s(\text{BaF}_2) = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$Q = \left( \frac{100 \cdot 10^{-2}}{500} \right) \left( \frac{200 \cdot 10^{-1}}{500} \right)^2$$

$$Q = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}$$

$$Q = 3,2 \cdot 10^{-6} < K_s^0$$

**Ще се образува утайка САМО от  $\text{MgF}_2$**



1. Солите на алкалните елементи ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) и амониите ( $\text{NH}_4^+$ ) соли са разтворими. Изключенията са малко.
2. Солите, съдържащи нитратен йон са разтворими.
3. Халогенидните соли ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) са разтворими, с изключение на халогенидите на  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$
4. Солите на  $\text{Ag}$  са неразтворими, с изключение на  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ .
5. Сулфатните соли са разтворими с изключение на  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$
6. Повечето хидроксида са малко разтворими с изключение на:
  - ✓ алкалните хидроксида са разтворими
  - ✓ алкалоземните ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) са частично разтворими
7. Повечето сулфида на преходни метали са много малко разтворими, а също и на елементите:  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$



8. Карбонатите са частично разтворими, с изключение на алкалоземните (Ca, Sr, Ba) и  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ .

Всички карбонати лесно се р-рят в киселини.

9. Хроматите са частично разтворими с изключение на  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$

10. Фосфатите и флуоридите са малко разтворими

Една тривиална класификация на разтворимостта на йонно-кристалните вещества, често използвана в практиката

- **Разтворими** са йонни материали, за които концентрацията на наситения разтвор е  $> 10\text{g/l}$
- **Неразтворими** са йонни материали, за които концентрацията на наситения разтвор е  $< 0,1\text{ g/l}$
- **Частично разтворими** са йонни материали, за които концентрацията на наситения разтвор е между  $0,1\text{-}10\text{ g/l}$



Естествени хетерогенни  
равновесия.

