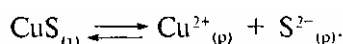


Лекція за темою

«Рівновага в гетерогенній системі. Розчинність і добуток розчинності. Зміщення рівноваги в гетерогенній системі»

У гетерогенній системі малорозчинної сполуки, яка складається з осаду та насиченого розчину електроліту, з однаковою швидкістю безперервно здійснюються два процеси: під дією полярних молекул розчинника за одиницю часу йони речовини переходять у розчин і в такій же кількості осаджуються на поверхні кристалу.

З часом при сталій температурі встановлюється динамічна рівновага між твердою фазою (осадам) та йонами у розчині:



Згідно з законом діяння мас, таку рівновагу характеризують величиною константи рівноваги:

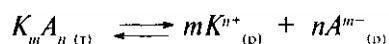
$$K_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}]}$$

де $[\text{CuS}]$ -концентрація речовини в осаді, яка при переході йонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною.

Оскільки $[\text{CuS}] = \text{const}$, то добуток константи рівноваги і рівноважної концентрації твердої фази також величина стала. Для гетерогенних систем таку константу називають **добутком розчинності** та позначають DP . Тому

$$DP_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

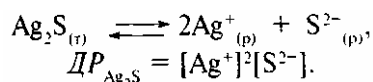
У загальному вигляді для реакції



добуток розчинності дорівнює:

$$DP_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Наприклад, для малорозчинної сполуки:

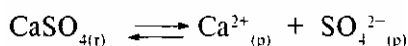


Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій його іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина стала. Значення добутку розчинності деяких малорозчинних електролітів наведені у таблиці.

Добуток розчинності малорозчинних електролітів при 25 °С

Речовина	Добуток розчинності (ДР)	Речовина	Добуток розчинності (ДР)
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CdS	$7.9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1.8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$2.2 \cdot 10^{-21}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1.1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$3.8 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$1.6 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1.6 \cdot 10^{-32}$
BaSO ₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2.5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	SnS	$1 \cdot 10^{-24}$
CaSO ₄	$1.3 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	ZnS	$1.6 \cdot 10^{-24}$

Добуток розчинності характеризує розчинність речовини, тобто чим більше значення добутку розчинності, тим більша при даній температурі розчинність малорозчинного електроліту. Якщо розчинність CaSO₄ позначити S_{CaSO4} (моль/л), то рівняння дисоціації має вигляд:



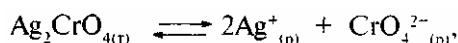
Рівноважні концентрації іонів у розчині дорівнюють концентрації розчиненої сполуки:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S \text{ або } ДР = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2.$$

Тому

$$S_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{ДР}.$$

Якщо малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням трьох іонів у розчині



то вираз його добутку розчинності має вигляд:

$$ДР_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Оскільки розчинність Ag₂CrO₄ позначають S_{Ag2CrO4}, то [CrO₄²⁻] = S, а [Ag⁺] = 2S та ДР_{Ag2CrO4} = (2S)²S = 4S³.

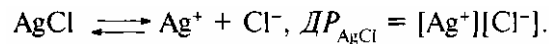
За значенням добутку розчинності Ag₂CrO₄, обчислюють розчинність цієї солі:

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}}.$$

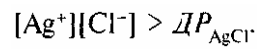
Так визначають розчинність малорозчинної сполуки у моль/л. Щоб визначити розчинність у г/л, її перемножують на молярну масу речовини, яка розчиняється: S г/л = S моль/л M_{Ag2CrO4}.

Із поняття добутку розчинності визначають умови утворення і розчинення осаду.

Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:

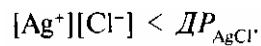


Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення добутку розчинності:

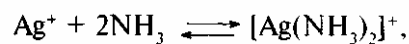


Це досягають додаванням до розчину слабкого електроліту надлишку сильного електроліту, який містить Ag^+ або Cl^- іони.

В свою чергу осад розчиняється у випадку, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині буде меншим за величину добутку розчинності електроліту:



Осад розчиняється, коли один з його іонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон, або приймає участь у окисно-відновній реакції. Наприклад, у випадку, коли до гетерогенної системи, яка складається з осаду AgCl і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин NH_3 , який з катіоном срібла утворює комплексний Іон:



то внаслідок комплексоутворення зменшується концентрація катіонів срібла у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду.